

유기규소 고분자 Organosilicone Polymers

姜 斗 煥*

서 론

Silicone은 영국의 F. S. Kipping에 의하여 처음으로 합성된 후 세계 제 2 차대전 중 미국에서 공업화되었으며, 우리나라에도 84년 silicone 가 공업장이 설립되었다. 이 수지는 현재 년산 약 4~5만톤(crude silane base) 정도가 생산되어 polyethylene과 같은 汎用 plastics에 비해서는 아주 적은 양이지만 이 화합물 자체가 내열성이나 내한성, 내후성, 전기절연성 및 특이한 계면활성과 같은 독특한 성질을 가지고 있어 산업계에서 큰 비중을 차지하고 있다.

Silicone은 -Si-O-의 siloxane을 주사슬로하는 무기고분자로서 汎用플라스틱에 비하여 특이한 골격구조로 인하여 많은 장점을 가지고 있지만 -Si⁺-O⁻-의 분극상태가 일어나 극성의 분위기하에서는 주사슬이 분해되어 열화를 일으키기 쉽고 따라서 기계적 강도가 떨어지는 것이 silicone 수지의 결점이라 할 수 있다. 이와같은 결점을 보완하고 강도를 높여주기 위하여 개질을 하고 있으며 오늘날에는 polydimethylsiloxane 이외도 각종 용도에 적합한 유기규소고분자의 새로운 소재가 개발되고 있다. 이에 대한 것을 간략히 Table 1에 나타낸다. 이들의 각종 유기규소 고분자는 내열성이나 물성은 silicone수지에 비하여 월등히 우수하지만 가수분해 되기가 어렵다든지 또는 단량체 합성이 어려운점 등으로 인하여 공업적 생산은 되고 있지 않지만 polysiloxane중에 다른 무기 polymer 나

Table 1. Organosilicone Polymer

polysiloxane	-Si-O-Si-O-
polysilazane	-Si-NH-Si-NH-
polysilthian	-Si-S-Si-S-
polymetalosiloxane	-Si-O-M-O-
	M=Al, Ti, Sn, B, Fe, etc.
polysilane	-Si-Si-Si-
polysilmethylene	-Si-CH ₂ -Si-CH ₂ -
polysilphenylene	-Si-  -Si-  -
polyvinylsilane	-CH ₂ -  -CH ₂ -CH ₂ -  -

유기 polymer의 segment를 도입하여 silicone의 개질을 위한 연구는 많이 이루어지고 있다.

특히 Si-N결합의 silazane 및 silazoxane 화합물은 그 내열특성이나 기계적 특성이 우수하여 항공 및 우주산업분야에서 특수 내열도장재나 특수 섬유처리제 등으로 이용되고 있어 이들 화합물의 제조방법 및 그 특성에 관해서도 많은 관심을 끌게 되었다.

따라서 여기서는 silicone개질을 위한 공중합체의 제조 및 이들 공중합체의 응용과 Si-N 고분자의 제조 등에 관하여 설명한다.

Polysiloxane 주사슬의 變性

Polysiloxane-Polysiloxane 공중합체¹ 이 형태의 block copolymer는 열안정성이나 기계적 강도를 향상시키기 위한 목적으로 합성되며 제조방법은 적당한 polysiloxane을 coupling 시

* 단국대학교 공과대학(Doo Whan Kang, Dept. of Chemical Engineering, Dan Kook University, Seoul, Korea)

키거나 또는 cyclic siloxane을 각종 음이온중합 개시제로 차례로 중합시키는 방법이다. 적당한 polysiloxane block을 coupling시켜 결정형의 poly[(tetramethyl-4-silphenylene siloxane)-b-(dimethylsiloxane)] 공중합체를 합성하는 식은 다음과 같다.

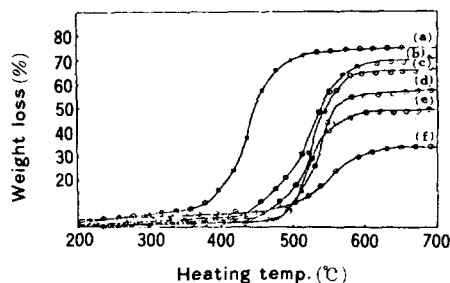
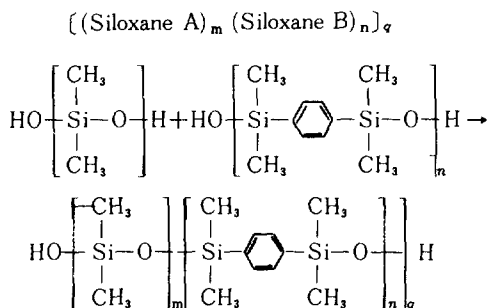
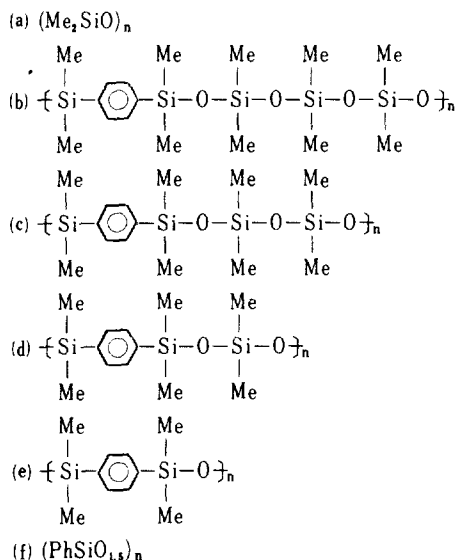
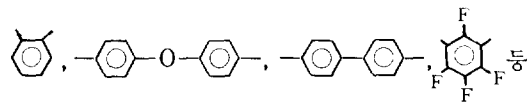


Fig. 1. Thermal degradation of poly(dimethylsiloxane-silphenylene) block copolymer.



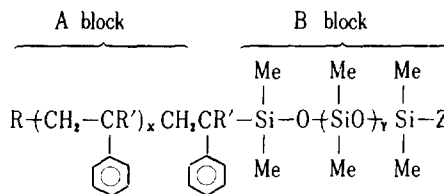
생성 공중합체에 대한 열분해특성을 Fig. 1에 나타낸다². 그림에서 알 수 있듯이 siloxane 단위가 적게 되면 분해온도가 높게 되는 경향을 알 수 있으며 반면에 가요성은 없어지고 plastics의 성질을 가지게 된다.

공중합체의 unit로 들어가는 silarylene은 다음 구조를 갖는 화합물도 알려져 있다³.



Polysiloxane-Polystyrene공중합체⁴

Siloxane과 styrene 또는 α -methylstyrene의 공중합으로 얻어진 공중합체의 기본단위는 다음과 같다.



R'; H 또는 Me

Z; Alkyl기 또는 OH기

A block; 유기 polymer 30~80 wt%

B block; siloxane 20~70 wt%

이 block공중합체는 living polystyrene이 cyclosiloxane을 개환반응시켜 제조한다. styrene의 living polymer는 Na 또는 K등에 의하여 합성될 수 있지만 이들 이온이 cyclosiloxane을 平衡化시켜 polysiloxane의 homopolymer가 생성되는데 이를 방지하기 위하여 Li를 사용한다. 또한 siloxane의 중합촉진제로서 DMF, DMSO, THF등의 극성 용매를 사용한다. Living polystyrene을 siloxane과 mole비가 1:1이 되게 반응시키면 AB형의 block공중합체가 얻어지며 이를 ABA형의 공중합체로 합성하면 기계적 강도가 증가하고 A/B block의 비율에 따라 탄성체에서 plastics로 변하게 된다.

Polysiloxane-Polycarbonate 공중합체 Polysiloxane-polycarbonate 공중합체는 기계적 및 인열강도가 뛰어난 재료로서 고농도의 산소를

Table 4. Mechanical Properties of Silicone-Urethane Block Copolymer

name	Cardiothane 51	PTUE 102
manufacturer	Kontron	Petrarch
processing	dipping, casting	molding, extrusion
silicone %	10	10
specific gravity	95	1.00
tensile strength, MPa	43.8	41.4
elongation, %	525	450
tear strength lb/in	490	750
water absorption, 24hr	1.6 %	0.03%
hardness, Shore	A 72	D50

Table 5. Blood Compatibility of Silicone-Urethane Block Copolymer

Polyurethane	Polysiloxane	Coagulation time ^{a)} (37°C) (min.)
90wt %	10wt %	63~66
80	20	54~56
70	30	70~73
60	40	68~71
100	0	24~28
0	100	28~32
Polymer를 피복하지 않은 glass		5 ~ 7

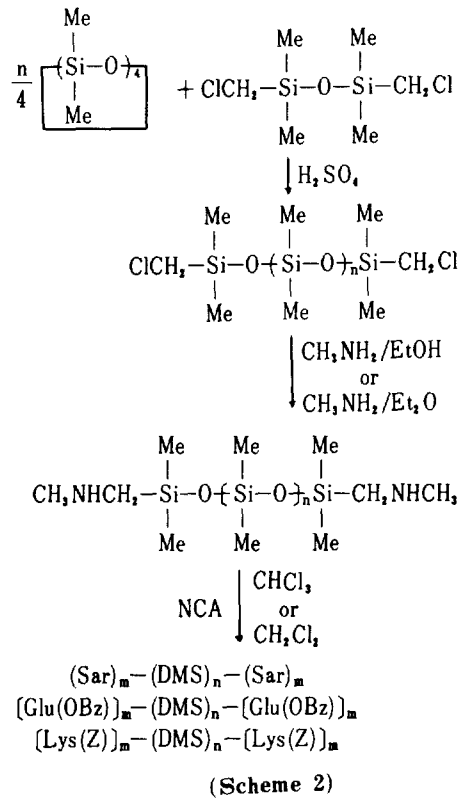
a) Lee-White 법

나는 메카니즘은 아직까지도 명확히 밝혀져 있지 않지만 재료 표면의 발수성, 표면자유에너지, 표면전하, 혈장단백의 흡착에 의해 발생하는 흡착열 등이 그 원인이 된다고 생각되고 있다. 또한 Nyilas는 혈액응고 요인인 Hageman factor가 활성화 되는 것은 재료면에 단백질이 흡착될 때에 발생하는 열에 의하여 단백질이 변성되기 때문이라고 설명하였다.

또한 이밖에도 carbinol terminated siloxane¹³, aminoalkyl terminated siloxane¹⁴을 urethane과 공중합시켜 우수한 항혈전성 재료를 합성하였다는 보고도 있다.

Polysiloxane-Polypeptide 공중합체^{15,16} Polysiloxane은 높은 산소투과성을 가지고 있어 人工肺膜재료로 이용될 수 있으나 인체내에 장기로 부착시킬 수 있는 폐막의 재료로 사용되기

위해서는 산소 및 이산화탄소의 투과성을 일단 높일수 있음과 동시에 항혈전성도 좋아야 한다. 이와같은 세가지의 요구성질을 동시에 만족시켜 줄 수 있는 재료로서 polysiloxane을 poly(α -amino acid)와 공중합시켜 얻을 수 있다. poly(α -amino acid)는 polysiloxane과 현저히 대조적인 성질을 갖는 polymer로서 상분리구조를 유발시켜 항혈전성을 상승시킬 가능성이 높으며 또한 산소 및 이산화탄소의 투과성도 우수하다. polysiloxane과 α -aminoacid의 block 공중합체를 제조하는 예를 다음에 나타낸다(Scheme 2).



이들 공중합체의 항혈전성을 동물의 혈액에 대해 Kinetic법으로 평가하여 얻은 결과를 보면 Fig. 2와 같다.

Polysiloxane-Metacrylate 공중합체 앞에서도 설명한 바와 같이 silicone은 매우 높은 산소투과성을 가지고 있어 오래전부터 contact lens로 사용되어 왔다. 처음에 사용되었던 것

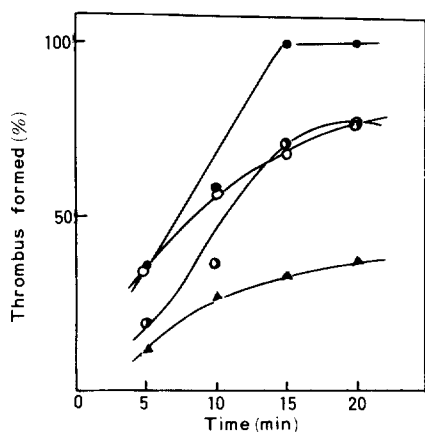
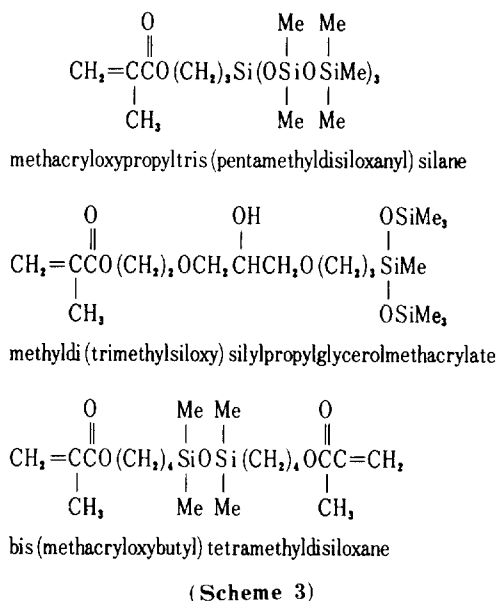
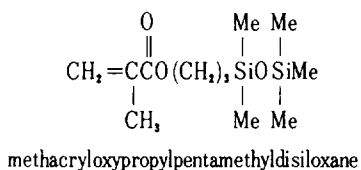
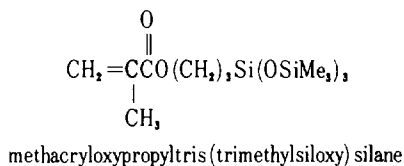


Fig. 2. Time dependence on thrombus formed.

- (●) glass
- (○) - (DMS)_n -
- (●) - [Glu(OBzl)]_n -
- (▲) - [Glu(OBzl)]₈₀ - (DMS)₈₀ - [Glu(OBzl)]₈₀ -

은 dimethyl-phenylmethyl siloxane copolymer로서 phenyl group이 10~15mole % 정도 함유되고 silica 강화제의 양으로 굴절율을 조절한 것이었다. 이 화합물은 매우 소수성이기 때문에 불편하고 각막을 손상시키는 결과를 가져왔다. 더우기 높은 산소 투과성을 가지고 있으나 수분이 눈의 표면에서 lenes로 침투되어 나오면 lenes 밑의 조직으로 되돌아 갈 수가 없어 lenes와 접촉된 조직이 탈수현상이 일어나게 된다. 따라서 vinyl pyrrolidone, glycidyl methacrylate와 같은 친수성을 갖는 monomer와 siloxane을 공중합시키거나^{17,18} 또는 blend시켜 사용하고 있으며 siloxane과 공중합시키는 modified metha-



crylate는 다음과 같은 화합물이 알려져 있다 (Scheme 3)¹⁹. 또한 이들 공중합체를 사용하여 만든 lens와 현재 사용되고 있는 각종 lens의 두께에 따른 산소투과율에 대한 것을 Fig. 3에 나타낸다.

Vinyl Block 공중합체 앞에서 소개한 예는 siloxane의 주사슬에 유기 또는 무기 segment를 도입한 형태이지만 silicone고무의 가교점이 되는 vinyl기를 block으로 siloxane unit중에 도입하여 기계적 강도를 향상시킨 연구 결과도 보고되어 있다²⁰. 이를테면 vinylcyclomethylsiloxane과 cyclic dimethylsiloxane을 dimethyl-

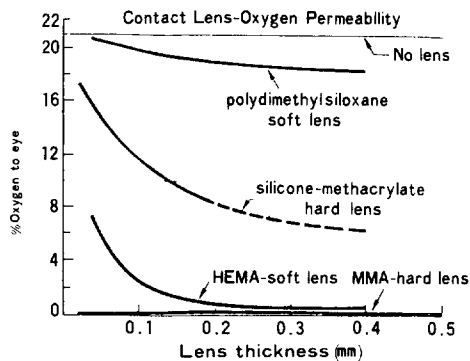
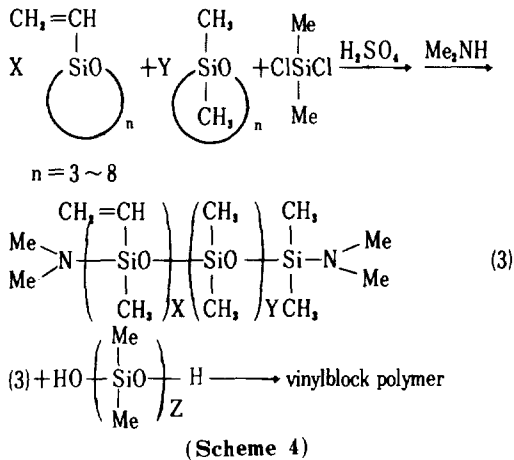


Fig. 3. Contact lens-oxygen permeability to lens thickness.

한편 최근에는 oligoorganosiloxane 치환기를 갖는 styrene이나 methacrylate monomer를 제조하고 이들 중합체를 산소富化膜으로 이용하는 보고도 있다(Scheme 5)^{21,22,23}.



이 생고무는 vinyl기의 함유량에 따라 탄성체에서 plastics상태의 화합물이 되며 가스트과성을 조절할 수도 있다.

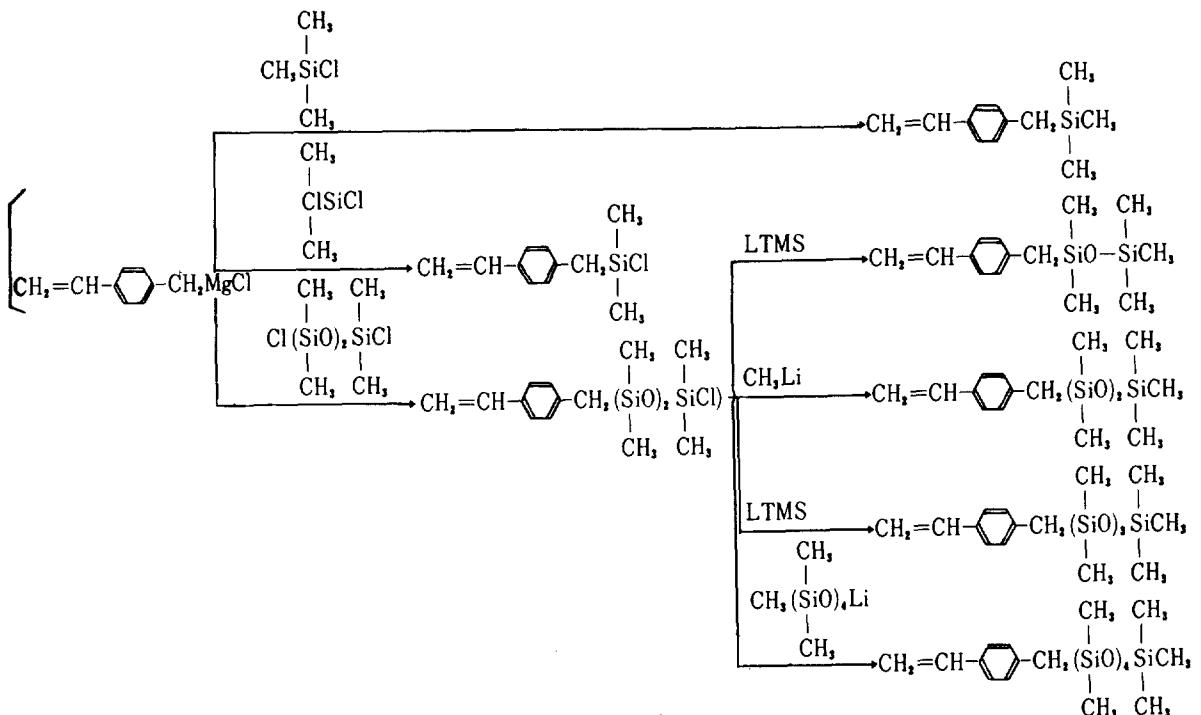
Polysiloxane의 유기치환기의 변성

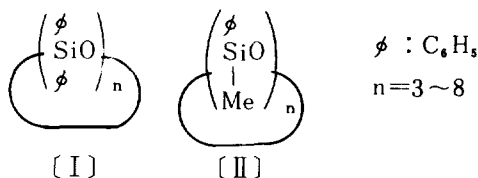
Siloxane의 Si 원자에 결합한 유기치환기는 일반적으로 methyl기 이지만 각종 organic group을 도입해 줌에 따라 새로운 기능성을 부여해 줄 수 있다. 특성적인 치환기를 Table 6에 나타낸다.

여기서 vinyl기는 앞서도 설명한 바와 같이

Table 6. Substitution Group on Si of Siloxane

有 機 基	CH_3- , C_6H_5- , $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{H}-$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$
有機反應性基	$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4-$, $\text{CH}_2=\text{CCOOC}_6\text{H}_4-$ O CH_3 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4-$, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4-$ HSC_6H_4- , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
反應性末端基	$\text{HO}-$, $\text{RO}-$, $\text{CH}_3\text{COO}-$, $\text{Cl}-$

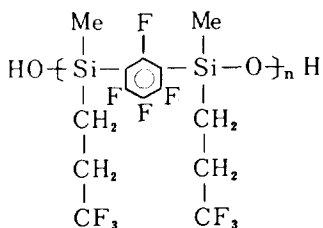




silicone고무의 가교, 첨가반응형의 액상고무(RTV, LTV)나 박리종이용 silicone, resin 등의 경화반응에 이용되는 중요한 치환기이다. 여기서는 phenyl기와 trifluoropropyl기가 치환된 경우에 대해서만 간략히 소개한다.

Phenyl기 결사슬에 phenyl기를 갖는 polysiloxane은 다음 (I) 또는 (II)의 고리화합물을 음이온 중합시켜 얻는다. phenyl기가 결사슬에 도입된 경우는 저온특성 (Fig. 4)과 내방사선 (Table 7) 및 투명성을 갖는다. 따라서 phenyl기를 도입시켜 줄에 따라 방사선에 의한 열화가 현저히 감소하여 많은 phenyl기를 함유한 silicone고무는 원자력 발전소용 소재로서 이용된다²⁴.

Trifluoropropyl기 γ -trifluoropropyl기를 도입한 silicone을 일반적으로 불소 silicone이라 부르며 내용제성, 내유성이 뛰어난 silicone으로서 oil, grease, 소포제, 바니스, 고무, RTV등의 각종제품으로 이용되고 있다. 불소 silicone고무는 극성 분위기하에서는 환상물질로 분해되기 쉬우므로 이점을 개량하기 위하여 주사슬에 perfluorophenylene등을 도입한 보고도 있다²⁵.



Silicon-Nitrogen 고분자

주사슬에 Si-O단위를 갖는 silicone에 대해서는 많은 연구가 되어있고 또한 공업적인 응용 분야도 많이 개척되어 있는 반면 Si-N 결합을

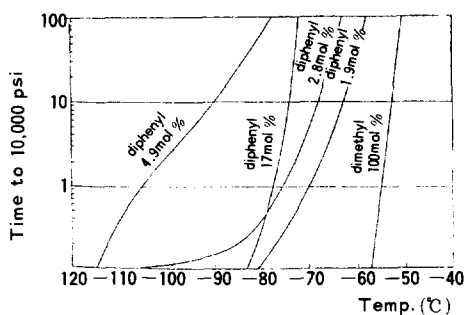


Fig. 4. Low temperature properties according to the contents of phenyl group.

Table 7. Phenyl함유량과 내방사선성

Polymer-構造	Electron fraction methyl ^{a)}	E/E ₀ =1/2 γ -ray(MR) ^{b)}
$\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_n$	0.45	10>
$\left(\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \quad \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO} \\ \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \right)_n$	0.353	10>
$\left(\begin{array}{c} \phi \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \quad \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO} \\ \quad \quad \\ \phi \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \right)_n$	0.166	30.9
$\left[\left(\begin{array}{c} \phi \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \phi \end{array} \right)_{0.5} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_{0.5} \right]_n$	0.125	40.0
$\left[\left(\begin{array}{c} \phi \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \phi \end{array} \right)_{1.75} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_{0.25} \right]_n$	0.051	>180
$\left[\left(\begin{array}{c} \phi \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \phi \end{array} \right)_{0.5} \left(\begin{array}{c} \phi \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_{0.5} \right]_n$	0.051	>180

a) $EMF = \frac{\text{Methyl기가 갖는 전자수}(9 \times n)}{\text{Polymer分子가 갖는全體電子數}}$

b) 破斷時 신장율이 열화전 그것의 1/2로 되는 때의 방사선 조사량

갖는 고분자에 대해서는 큰 관심을 끌지 못하고 있는 실정인데 그 이유로는 silicon-nitrogen고분자의 monomer를 합성하기가 일반적으로 용이하지 않을 뿐만 아니라 고분자량의 선형고분자를 합성하기가 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 우주산업이나 특수산업분야에서 특수한 성능을 갖는 재료가 요구되고 또한 그 수요가 점점 증대되어짐에 따라 그 특성을 만족시

켜 줄 수 있는 polysilazane에 대한 연구가 활발히 진행되어 가고 있다^{26,27,28}.

'Polysilazane 및 polysiloxazane 화합물을 만드는 silicon-nitrogen 고리 화합물은 cyclodisilazane의 4 원환, cyclotrisilazane의 6 원환, 및 cyclotetrasilazane의 8 원환 등이 알려져 있으며 1948년 Hrewer와 Haber가²⁹ dihalogeno silane과 1 차아민을 반응시켜 이들 고리계의 화합물을 처음으로 합성하였다.

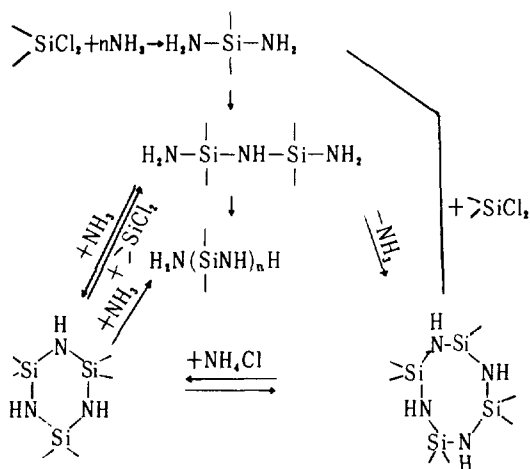
Silicon-Nitrogen 헤테로 고리 화합물 Silicon-halogen 결합의 암모니아 분해반응에 의하여 6 원환 및 8 원환 cyclic silazane 화합물이 생성되며 이에 대한 것을 반응식으로 나타내면 다음과 같다 (Scheme 6).

여기에서 N 원자에 결합된 수소원자를 phenyl 기로 치환시켜 주기 위해서는 6 원환 또는 8 원환의 cyclic silazane을 aniline과 반응시키면 3 (a)의 중간단계를 거쳐 4 원환, 6 원환 또는 8 원환의 고리 화합물을 얻게 된다 (Scheme 7)³⁰.

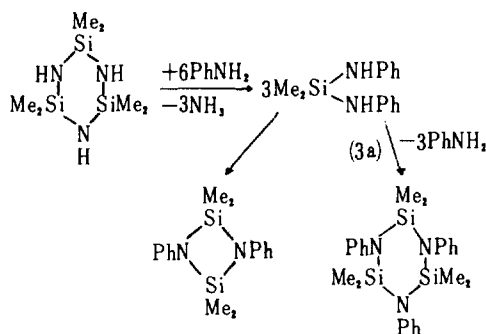
그리고 hexamethylcyclotrisilazane과 aliphatic diamines를 반응시키면 다음의 반응식으로 N 원자에 aminoalkyl기가 치환된 화합물을 얻는다 (Scheme 8)³¹.

또한 O-SiN-Si 결합의 고리 system을 갖는 6 원환 및 8 원환의 cyclosiloxazane은 α, ω -dichloro-tetramethylsiloxane과 dimethyldi-

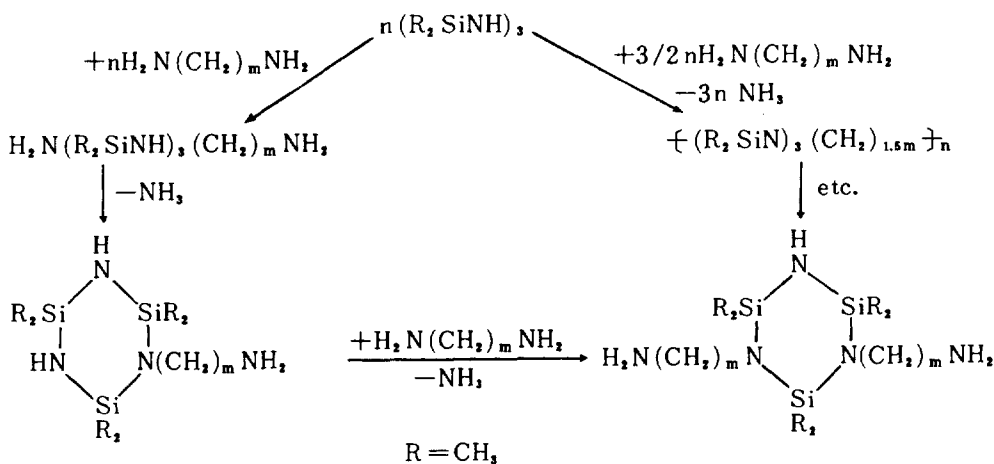
chlorosilane을 암모니아 분해반응시켜 합성한다 (Scheme 9)³².



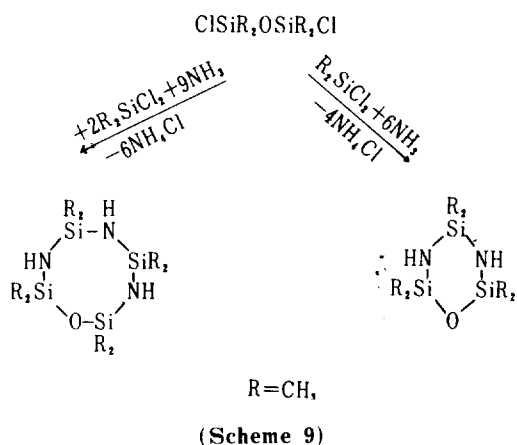
(Scheme 6)



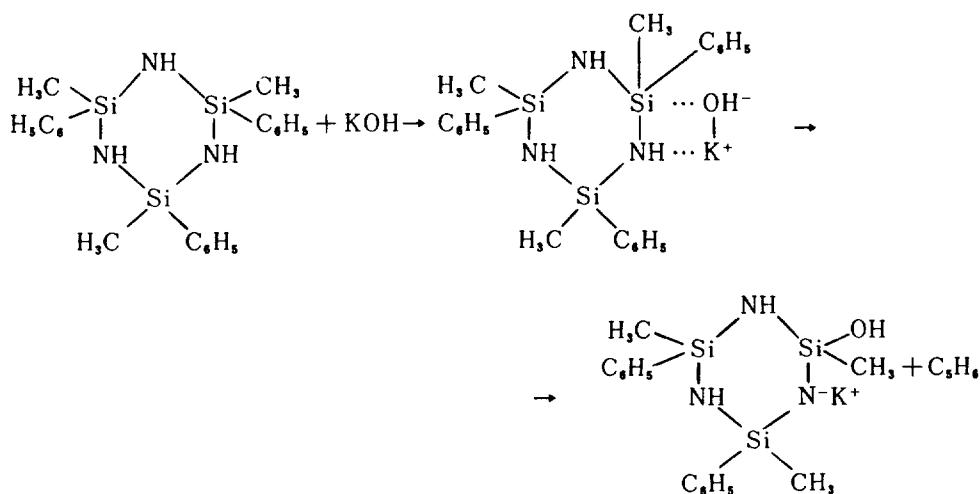
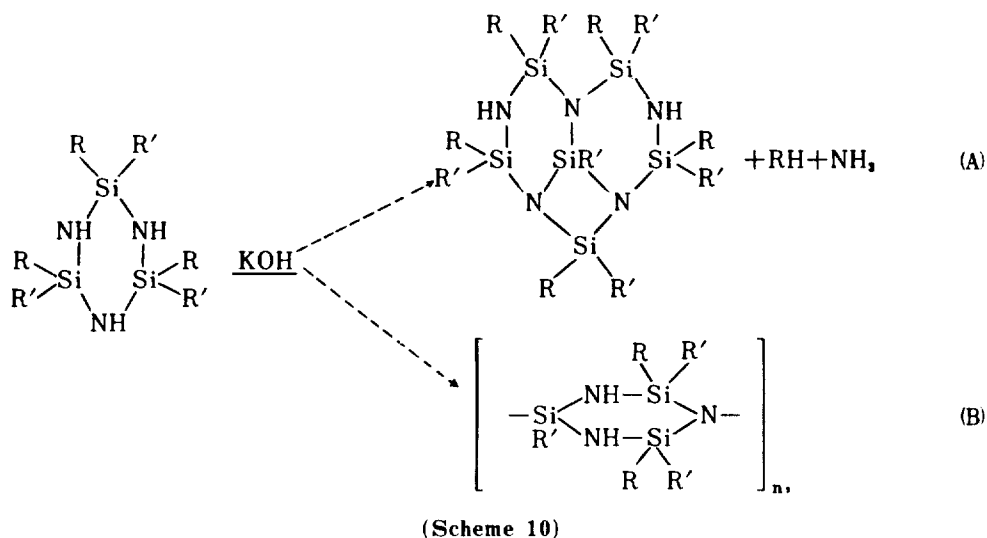
(Scheme 7)

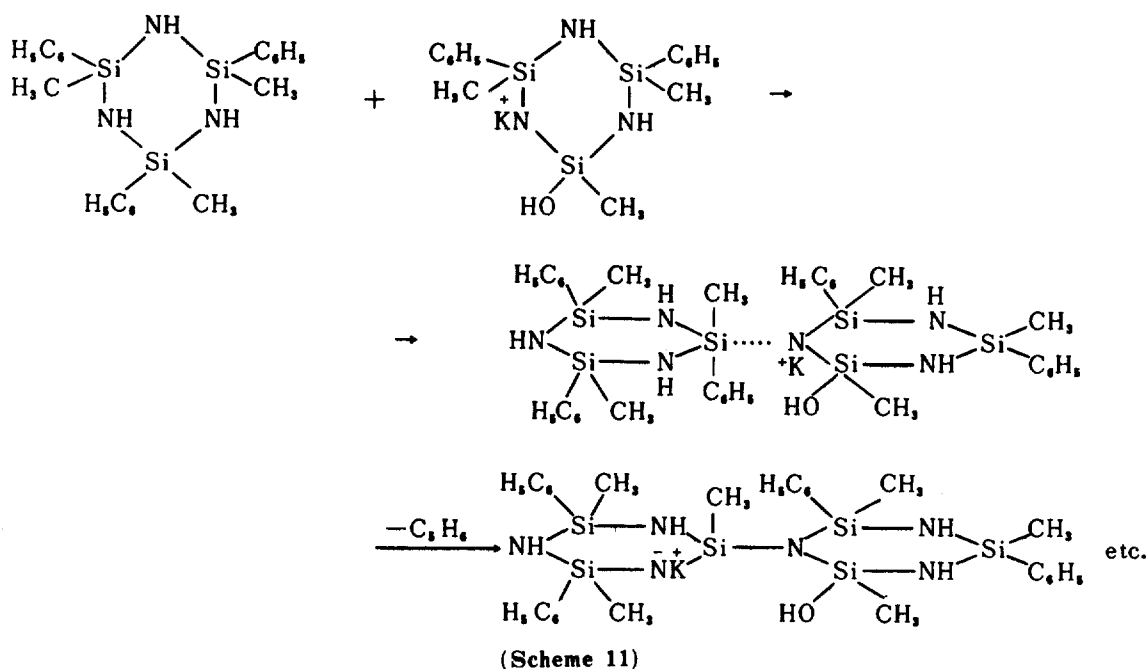


(Scheme 8)



Polyorganosilazanes Polyorganosilazane 은 그 합성법, 구조 및 물성에 있어서 많은 미해결문제를 가지고 있어 연구가 많이 되어왔으나 Rochow³³가 $(\text{Me}_2\text{SiNH})_{3,4}$ 를 압력하, 140°C 에서 80시간 정도 가열하여 중합도 16정도의 선형고분자를 얻은 것이 최초이며 이는 polysiloxane의 중합 방법과는 완전히 다른 특성을 가지고 있다. 일반적으로 organocyclosilazane은 친핵성 치환반응을 일으키므로 첨가반응을 일으키는 cyclosiloxane과의 반응과는 완전히 다르다고 할 수 있다. 이것은 방향족 화합물의 반응





과 유사하다. 이를테면, dialkyl (aryl) cyclosilazane과 친핵성시약과의 반응^{34,35}으로 Si 원자에 결합된 group이 떨어져 나옴과 환상고분자물이 생성되게 된다 (Scheme 10).

또한 polysilazane의 딱딱한 성질에 유연성을 부여해 주기 위하여 cyclosilazoxane을 합성하여 개환중합시키거나 또는 cyclosilazoxane과 cyclosiloxane을 공중합시켜 polyorganosilazoxane을 합성하고 그 특성을 연구한 결과도 보고되고 있다.^{36,37}

이상에서 간단히 silicone의 개질 및 Si-N고분자의 연구에 대한 경향과 현재 실용화되고 있는 몇가지 화합물을 소개하였으나 silicone의 특성을 최대한으로 나타내게 하여 각종 특수용도의 재료로 이용하기 위해서는 아직도 많은 연구가 더 진행되어야 할 줄 안다. 특히 보다 새로운 소재가 요구되어 가고 있는 오늘날의 산업사회에서 silicone의 다양한 기능을 최대한 활용하느로서 자원, 에너지, 신소재 문제등과 같은 과제를 해결해 주는데 크게 기여해 줄 수 있는 재료가 될 수 있을 것이다.

앞에서 간단히 소개한 polyvinyl silane의 기체투과 특성에의 응용, offset 인쇄용 감광성 수지의 응용, SiC fiber의 제조, 액상고무 사출 성형 (LIM) 등과 같은 system 기술의 개발과 더불어 silicone 기술도 큰 발전이 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Part A 2*, 31 (1964).
2. 和田他, 工化誌, **66**, 633 (1963).
 3. W. R. Dunnivant, *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 165 (1971).
 4. J. C. Sáam et al., *Macromol.*, **3**, 1 (1970).
 5. Ibid., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **10**, 10 (1971).
 6. E. Pierce and N. Dibelius, *Trans. Am. Soc. Art. Int. Organs*, **14**, 220 (1968).
 7. W. Ward and W. Browall, *J. Membr. Sci.*, **1**, 99 (1976).
 8. A. Noshay et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **12**, 268 (1973).
 9. O. LeBlanc et al., *Anal. Chem.*, **48**, 1976.
 10. Jap. Pat., 47-4434
 11. N. Matzner et al., *Appl. Polym. Symp.*, No. 22, 143 (1973).
 12. U. S. Pat., 3562 352 (1972).
 13. U. S. Pat., 4136 250 (1979).
 14. R. Ward and P. Letward, *Prod. Soc. for Biomaterials* (1982).
 15. M. K. Charles et al., *J. Appl. Polym. Soc.*, **27**, 639 (1982).
 16. K. Y. Kim, S. H. Lee, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **1**, 156 (1985).
 17. U. S. Pat., 4169119 (1980) and 4245069 (1981).
 18. U. S. Pat., 4182822 (1980).
 19. U. S. Pat., 4120570 (1979).
 20. U. S. Pat., 4216303 (1981) and 4303772 (1981).
 21. Y. Kawakami et al., *Polym. Commun.*, **26**, 133 (1985).
 22. K. Yuhsuke et al., *Polym. J.*, **17**, 1159 (1985).
 23. Ibid., *Makromol. Chem.*, **185**, 9 (1984).
 24. D. J. Fischer, R. G. Chuffee, and V. Flegel, *Rubber Age*, **80**, 59 (1960).
 25. U. S. Pat., 3576020
 26. A. K. Samih and P. W. Willam, *J. Organom. Chem.*, **271**, 47 (1984).
 27. M. Veith et al., *Ibid.*, **294**, 273 (1985).
 28. D. Ya, Zhinkin et al., *Uspekhi Khim.*, **49**, 2314 (1980).
 29. S. D. Brewer and C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3888 (1948).
 30. L. W. Breed and R. L. Elliott, *Inorg. Chem.*, **3**, 1622 (1964).
 31. USSR Pat., 157107 (1963), *Chem. Abstr.*, **60**, 5664 (1964).
 32. K. A. Andrianov and I. Haiduc, *Zh. Obshch. Chim.*, **23**, 2790 (1963), *Chem. Abstr.*, **59**, 15300 (1963).
 33. G. Redl and E. G. Rochow, *Intn. Symp. on Organom. Chem.*, (1965).
 34. K. A. Andrianov et al., *J. Organomet.*, **7**, 217 (1967).
 35. K. A. Andrianov, A. V. Talanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 2004 (1969).
 36. A. Lasocki, M. Witekowa, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **4**, 231 (1974).
 37. D. W. Kang, *J. Korea Text. and Chem. Engr.*, **21**, 409 (1984).