

말단 비닐기를 갖는 폴리 비닐메틸 디메틸 실록산 공중합체 합성과 특성 연구

한승우 · 강호종[†]

단국대학교 고분자공학과

(2017년 5월 31일 접수, 2017년 8월 4일 수정, 2017년 8월 16일 채택)

Synthesis and Characterization of Vinyl Terminated Poly(vinylmethyl-dimethylsiloxane) Copolymer

Seung Woo Han and Ho-Jong Kang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 16890, Korea

(Received May 31, 2017; Revised August 4, 2017; Accepted August 16, 2017)

초록: NMR과 FTIR 실험 결과, 혼합 단량체로 사용한 octamethyl cyclosiloxane(D_4)와 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxane(D_4^{Vi})의 비에 따라 D_4^{Vi} 에 존재했던 비닐을 확인하여 poly(vinylmethyl-dimethylsiloxane)(VPVMS) 공중합체가 평형 중합에 의하여 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 1,3,-divinyltetramethyldisiloxane(VMS)를 기준으로 D_4^{Vi}/D_4 혼합물의 D_4^{Vi} 함량이 증가함에 따라 분자량이 큰 VPVMS를 얻을 수 있는 반면 수득률은 감소함을 확인하였다. 합성된 VPVMS 공중합체는 열에 의하여 비닐기에 의한 열 경화가 일어나 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)에 비하여 상대적으로 열 안정성이 우수해짐을 알 수 있었다. VPVMS 공중합체는 PDMS 단일중합체에 비하여 높은 점도를 가지며 활성화에너지도 높아 상대적으로 점도의 온도 의존성이 낮음을 알 수 있었다.

Abstract: Our NMR and FTIR results showed that vinyl content increased with increasing of D_4^{Vi} when D_4^{Vi}/D_4 monomer mixture was used for the equilibrium polymerization, which indicated that poly(vinylmethyl-dimethylsiloxane) (VPVMS) was successfully synthesized. High molecular weight of VPVMS was obtained with increasing D_4^{Vi} content in monomer mixture but the yield was relatively decreased. Thermal crosslinking was found in VPVMS due to the vinyl group in main chain, which caused better thermal stability than PDMS. VPVMS copolymer has higher melt viscosity and activation energy than PDMS homopolymer. It means that VPVMS copolymer shows less temperature dependency on viscosity, compared to PDMS homopolymer.

Keywords: poly(vinylmethyl-dimethylsiloxane), equilibrium polymerization, thermal stability, activation energy.

서 론

실록산 화합물은 실리콘을 함유하고 있어 무기물과 유기물의 장점을 모두 갖는 산업용 하이브리드 재료이다.^{1,2} 실록산 화합물 중 가장 대표적인 재료인 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)는 주사슬이 Si-O결합과 Si에 두 개의 유기 치환기인 메틸기가 결합되어 있는 실록산 화합물로 이에 따른 다음과 같은 다양한 특성을 갖는다. PDMS의 주사슬에 있는 Si-O 결합의 결합 에너지는 C-C 결합 에너지보다 높아 열적으로 안정적이며 회전 에너지는 C-C 결합에 비하여 현저히 낮아 탄소 기반의 유기 고분자에 비하여 높은 유연성을 가진다.³ 이와 함께 자유로운 회전에

의하여 메틸에 있는 수소 원자들이 더 많은 공간을 차지하고 있을 수 있어 분자간 상호 인력이 낮은 특성을 갖는다.⁴ 또한 결사슬의 메틸기가 주사슬을 감싸고 있는 랜덤 코일 구조를 가져 Si-O의 극성 성질을 나타내지 못하여 소수성의 특징을 갖는다.⁵ 유리 전이 온도(T_g) 또한 -127°C 로 매우 낮아 우수한 저온 특성을⁶ 가지며 이와 함께 내 화학성, 높은 전기 절연성, 오존에 대한 저항성 등을⁷⁻⁹ 가지고 있어 차세대 유망한 특수 산업 소재로 인정받고 있다.

Polyorganosiloxane의 특성은 결사슬에 결합된 유기물질의 크기가 클수록 유기물에 가까워져 첨가된 유기물에 따라 다양한 특성을 갖게 된다. 따라서 우레탄 혹은 우레아, 에폭시를 이용한 변성 실리콘에 대한 응용이 매우 활발하게 이루어지고 있다. 변성 실리콘을 제조하기 위해서는 실록산의 변성이 가능하도록 비닐기와 같은 반응기를 갖도록 실록산을 합성하여야 하며 이들의 광경화 혹은 열경화에 의한 코팅 특성 소재^{10,11} 및 고무 소

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

재료^{12,13} 적용할 수 있다. 하지만, 이들의 상업적인 사용 정도에 비하여 변성 방법 및 과정에 대한 학문적인 연구는 많이 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 methyl기만을 가지고 있는 octamethyl cyclosiloxane(D₄)와 methyl기와 비닐기를 모두 가진 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetra vinylcyclotetrasiloxane(D₄^{vi})을 VMS와 함께 평형 중합하여 비닐기를 갖는 polyorganosiloxane 공중합체(VPVMS)를 제조하여 공중합체 형성이 평형 중합에 미치는 영향과 이에 따른 열 안정성과 유변학적 특성 변화를 살펴보았다.

실 험

재료. 본 연구에서 평형 중합에 의하여 비닐 함유 poly(vinylmethyl-dimethyl) siloxane(VPVMS) 공중합체를 합성하기 위하여 octamethyl cyclosiloxane(D₄), 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetra vinylcyclotetrasiloxane (D₄^{vi}) 단량체와 end capping agent로 1,3-divinyltetramethyldisiloxane(VMS)를 Gelest사로부터 구입하여 그대로 사용하였다. 촉매로 사용한 potassium trimethylsiloxanolate는 다미폴리캠으로부터 공급받았으며 중화제로 사용한 tris(2-chloroethyl) phosphate는 Aldrich사의 시약을 그대로 사용하였다.

α,ω Vinyl Terminated Poly(methylvinyl-methylsiloxane) (VPVMS)의 중합. VPVMS는 Kang의¹⁴ 방법을 참조하여 평형 중합에 의하여 합성하였다. 환류 냉각기, 교반기, 온도계, 질소 유입구가 장착된 250 mL 3구 플라스크에 D₄^{vi}/D₄ 혼합물과 VMS를 당량비를 변화시켜 가해준 다음 potassium 촉매를 반응물에 대하여 0.3wt% 첨가한 뒤 질소 기류 하 120 °C에서 2시간 동안 평형 중합시켰다. 반응이 종결된 후 중화제인 tris(2-chloroethyl) phosphate를 촉매의 0.06% 첨가하여 중화하였으며 반응 생성물을 감압 진공 증발기에 넣고 진공 증류시켜 미반응물 및 단량체를 제거하여 VPVMS 공중합체를 얻었다. Figure 1에 이들 재료와 반응 모식도를 나타내었다.

합성 VPVMS 분석. 적 외선 분광 분석은 Thermo Scientific사의 Nicolet iS10을 이용하여 측정하였다. ¹H NMR 분석은 Jeol사의 Jeol 400을 이용하여 400 MHz 주파수를 이용하여 측정하였으며 시료를 CDCl₃에 용해시켜 측정하였다. 분자량 측정은 TOSOH사의 HLC-8320 GPC를 이용하여 측정하였으며 샘플을

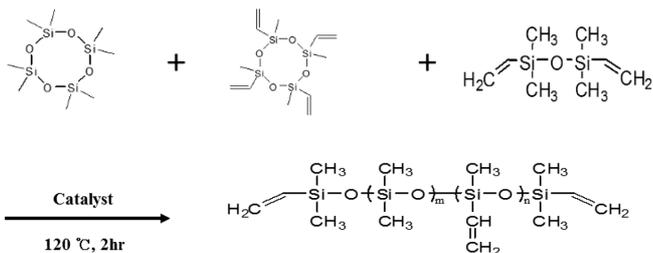


Figure 1. Schematics of synthesis of VPVMS.

톨루엔에 농도 2000 ppm으로 용해시킨 뒤 필터링을 한 용액을 25 °C, 1 mL/min으로 주입하여 상대분자량을 측정하였다. 열분해 온도는 TA instruments사의 TGA Q50을 이용하여 30 °C부터 600 °C까지 질소 하에서 승온 속도 30 °C/min로 측정하여 onset 온도로써 열분해온도를 나타내었다. 이와 함께 시차열분석기(TA사 Q20)를 이용하여 VPVMS의 열경화 현상을 확인하였다. 점도 측정은 TA instruments사의 AR 2000ex rotational rheometer를 이용하여 25, 50, 75 °C에서 cup & bob attachment에 약 20 g의 시료를 넣어 shear rate를 0.1~50 1/s로 하여 점도를 측정하였다.

결과 및 토론

평형 중합 시 반응 조건 즉, 적정 촉매 함량, 반응온도, 반응 시간을 확인하기 위하여 D₄와 VMS를 1:1 당량비로 하여 촉매 함량에 따른 합성 PDMS의 분자량과 수득률 변화를 확인하여 Figure 2(a)에 나타내었다. 0.3 wt% 이상의 촉매 첨가에 의하여 분자량과 수득률의 변화가 없음을 보여 촉매 함량은 0.3 wt%가

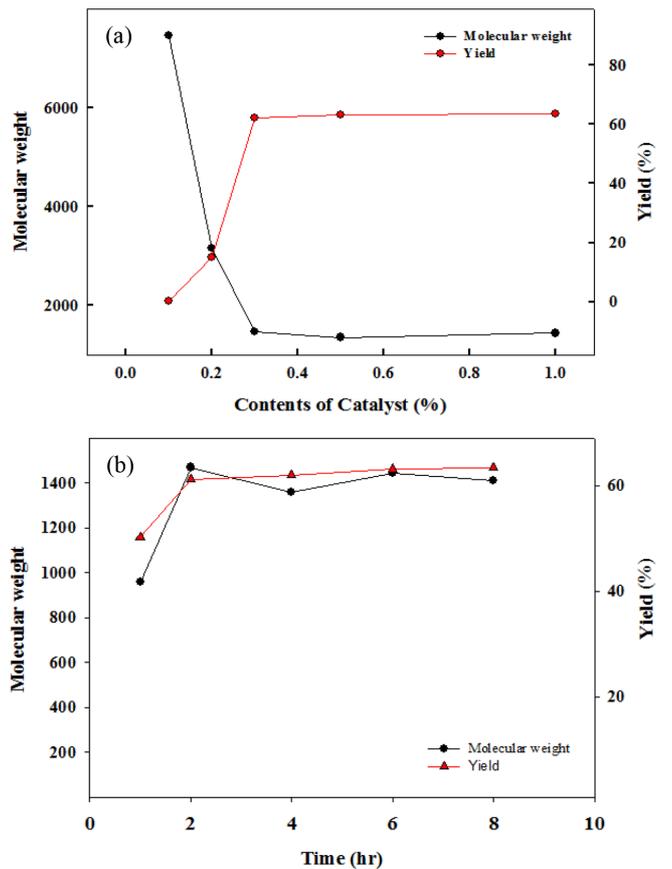


Figure 2. Effect of reaction conditions on molecular weight and yield of synthesized PDMS: (a) content of catalyst; (b) reaction time.

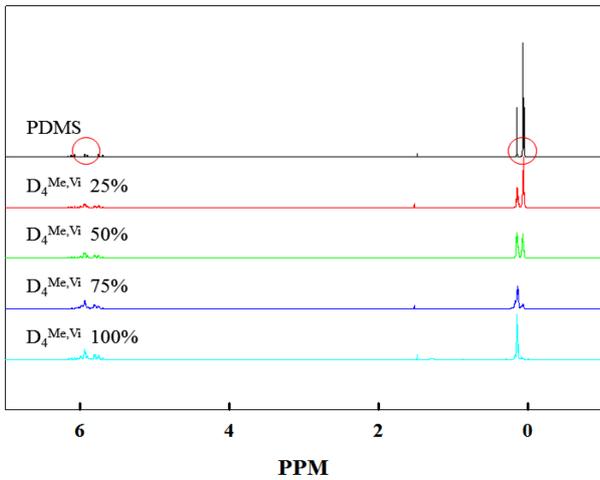


Figure 3. ¹H NMR spectrum of synthesized VPVMS.

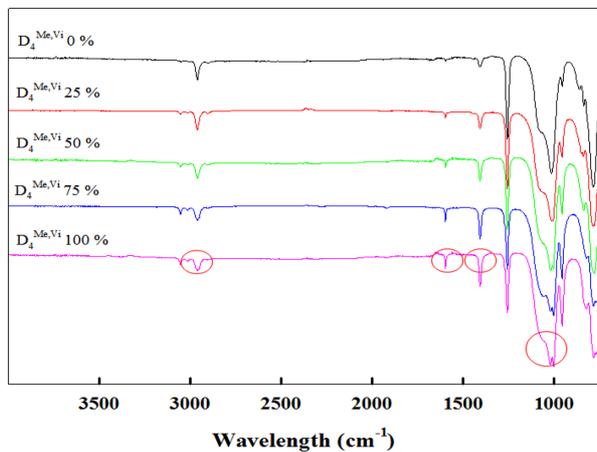


Figure 4. FTIR spectrum of synthesized VPVMS.

가장 적합하다고 판단하였다. 같은 당량비와 0.3 wt% 촉매 조건에서 1-8시간 동안 반응시간을 변화시켜 분자량과 수득률 변화를 확인하여 Figure 2(b)에 나타내었다. 반응시간 2시간 이후에는 분자량은 약 6000, 수득률은 약 63%로 큰 변화가 없어 2시간을 최적 반응 조건으로 확인하였다. 이상의 결과로 본 연구의 모든 평형 중합 조건은 촉매 함량 0.3 wt%, 반응시간 2시간 그리고 반응온도는 VMS의 끓는점 아래인 120 °C에서 중합을 진행하였다.

D_4^{MeVi}/D_4 혼합 단량체를 사용하여 D_4^{MeVi} 함량이 다른 VPVMS 공중합체를 합성하여 이들의 ¹H NMR과 FTIR 결과를 Figure 3과 Figure 4에 각각 나타내었다. ¹H NMR을 확인한 결과, 5.1~6.2 ppm에서 Si-CH=CH₂에 기인한 비닐기에 해당하는 수소 피크를 확인하였고, 0.01~0.21 ppm에서 Si-CH₃에 기인한 수소 피크를 확인하여 VPVMS가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. FTIR의 경우 Si-O-Si에 의한 흡수 피크가 100~1000 cm⁻¹에서, Si-CH₃에 의한 흡수 피크가 2950 cm⁻¹에서 확인되었으며 비

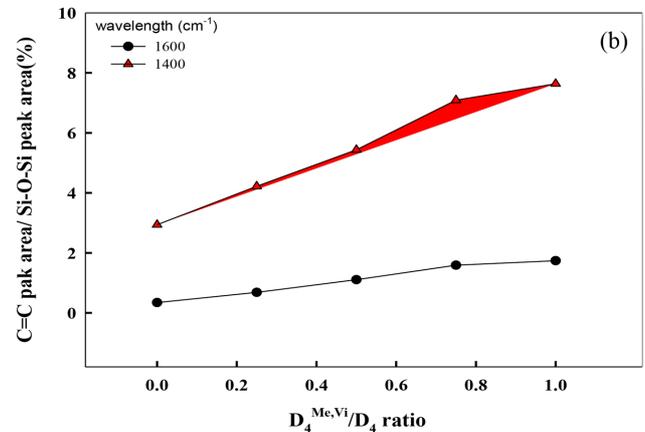
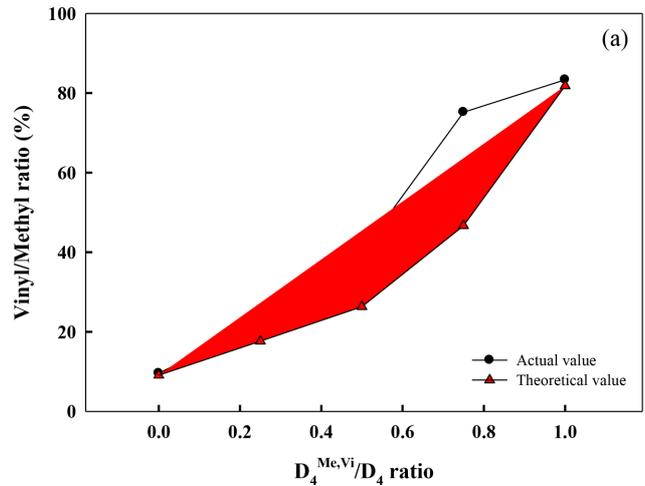


Figure 5. ¹H NMR and FTIR results for VPVMS: (a) vinyl/methyl areas from NMR; (b) C=C/Si-O-Si areas from FTIR as a function of D_4^{MeVi}/D_4 ratio.

닐기에 기인되는 Si-CH=CH₂에 의한 흡수 피크가 1600, 1400 cm⁻¹에서 나타남을 보아 VPVMS 공중합체의 합성을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

Figure 5에 Figure 3과 4에서 얻어진 피크 결과를 사용하여 혼합 단량체 중 D_4^{MeVi} 함량에 따른 NMR과 FTIR의 비닐기에 해당하는 수소 피크와 C=C 이중결합에 의한 흡수 피크의 변화를 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 중합시 D_4^{MeVi} 함량을 증가시키게 되면 비닐기에 해당되는 수소 피크와 C=C 이중 결합 피크가 증가되어 VPVMS 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있으며 각각의 분자량으로부터 계산된 이론적인 비닐/메틸의 수소 피크의 비율과 NMR 상의 C=C/Si-O-S 피크의 면적 비가 D_4^{MeVi}/D_4 혼합비에 따라 증가함을 알 수 있어 당량비에 따른 VPVMS 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 이론 값보다 측정치의 비닐비가 큰 것으로 보아 D_4 보다 D_4^{MeVi} 의 반응성이 더 우수함을 알 수 있다.

평형 중합 시 분자량의 조절은 Figure 1의 VPVMS의 합성 모식도에서 알 수 있듯이 단량체와 end capping agent(VMS)의 함량에 따라 결정된다. VPVMS 합성의 경우 D_4^{Vi}/D_4 의 비율에 따라 VMS의 함량이 분자량과 수득률에 미치는 영향이 다를 것으로 예측된다. Figure 6에 단량체와 VMS의 비가 합성된 VPVMS의 분자량과 수득률에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 혼합 단량체와 VMS의 비가 클수록 즉, 단량체에 포함되어 있는 VMS의 함량이 적을수록 분자량이 증가됨을 보이며 혼합 단량체의 D_4^{Vi} 함량이 증가될수록 VMS가 분자량에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다. End capping agent는 평형 중합에서 열린 환상 단량체의 말단을 봉쇄하는 역할을 한다. 따라서 이들 함량의 증가는 말단기가 봉쇄되어 더 이상의 중합이 일어나지 않는 결과를 초래하여 합성 공중합체의 분자량 조절이 가능하다. 혼합 단량체에 VMS의 함량이 적을 경우 분자량이 큰 공중합체가 얻어지며 분자량 감소를 위해서는 VMS의 함량을 늘려야 한다. 이는 D_4 만을 단량체로 사용하는 경우 계환 후 말단기가 OH로 형성되는 반면, D_4^{Vi} 를 혼합하여 사용하는 경우 OH 혹은 비닐기로 형성됨에 따라 소량의 VMS가 첨가되면 말단기 봉쇄가 잘 일어나지 않아 분자량이 증가되기 때문이다.

Figure 6(b)에서 보는 바와 같이 VMS가 많이 들어가면 낮은 분자량을 얻을 수 있는 반면, VMS의 양에 민감하게 수득률이 변화됨을 알 수 있다. 하지만, 단량체/VMS의 비가 증가됨에 따라 수득률이 증가됨을 알 수 있으나 5 이상이면 수득률의 증가가 없이 일정한 수득률을 유지함을 알 수 있다. 따라서 균일한 수득률을 위해서는 최소 단량체와 VMS의 비가 5이상 되도록 중합해야 함을 알 수 있다. 이와 함께 그림에서 보는 바와 같이 단일중합체의 수득률이 공중합체의 수득률에 비하여 높은 것으로 보아 end capping이 단일중합체에 더 잘 일어남을 알 수 있다. 또 다른 이유로는 평형 중합은 Figure 1에서 볼 수 있듯이 VMS 사이에 환형 단량체가 ring-opening되며 중합이 이루어진다. 모든 환형 단량체가 ring-opening되어 중합에 참여할 수 있지만 평형 중합이기 때문에 계환된 단량체가 다시 환형 단량체로 되돌아 갈 가능성이 있다. 혼합 단량체를 사용하는 경우 동일 단량체를 사용하는 것에 비하여 end capping이 원활하지 않아 다시 환형으로 돌아가는 단량체가 생기며 환원 시 원래 시작 물질인 D_4 가 아닌 D_5 , D_6 등으로도 환원이 가능해진다. 따라서 중합이 완료된 뒤에 이러한 부산물들이 생성되어 수득률의 감소가 생기며 이를 제거하여야 한다. 따라서 Figure 6(b)에서 보는 바와 같이 혼합 단량체를 사용하는 경우, 이러한 부산물이 생성되어 혼합 단량체를 사용할 경우보다 더 낮은 수득률을 얻게 된다.

중합된 PDMS와 VPVMS의 내열 특성을 확인하기 위하여 TGA로 분석한 결과를 Figure 7과 8에 나타내었다. D_4^{Vi} 없이 D_4 만 이용하여 중합한 PDMS의 경우 분자량이 3000 내외인 샘플까지는 200 °C 내외에서 질량 감소가 시작되는 반면 그 이상의

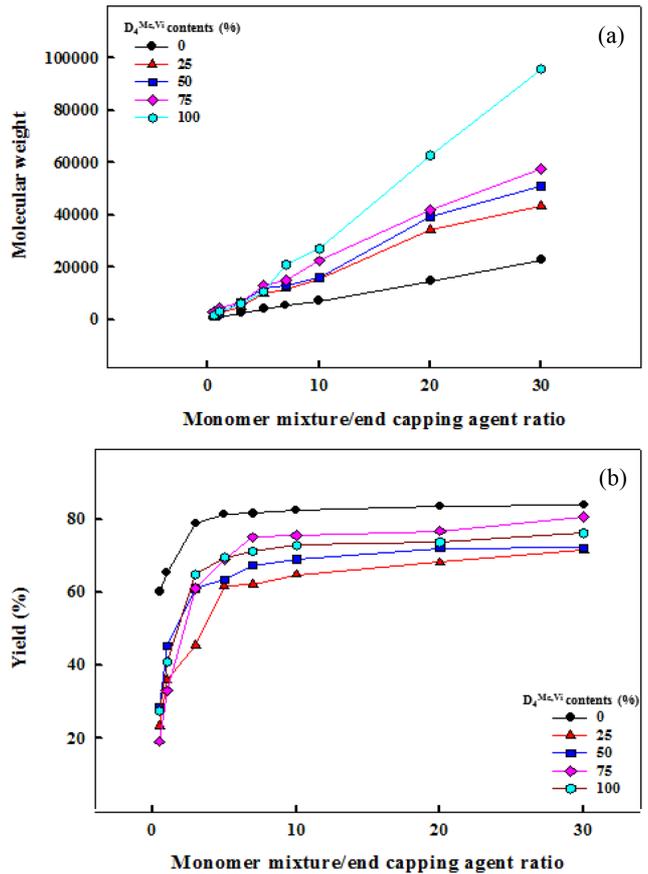


Figure 6. Effect of end capping agent on (a) molecular weight; (b) yield of synthesized PDMS and VPVMS as a function of D_4^{Vi}/D_4 ratio.

분자량 증가에 의해서 200 °C 이상에서도 열 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있다. 즉, PDMS는 분자량이 증가할수록 열 안정성이 우수해 짐을 알 수 있었다.

Figure 8에 VPVMS의 열 안정성 특성을 나타내었다. PDMS ($D_4^{Vi}=0$)와는 다르게 120 °C 근방에서 질량 감소가 일어나며 그 이후에는 측정 범위인 600 °C까지 PDMS와 비교하여 질량 변화가 최소화됨을 알 수 있다. 낮은 온도에서의 질량 감소는 잔유 단량체의 분해에 의한 감소로 VPVMS는 PDMS에 비하여 상대적으로 낮은 수득률에 의하여 잔유 단량체의 함량이 상대적으로 많으며 또한 잔유 환형 단량체의 끓는점 또한 높아 합성 후 PDMS와 같이 상온에서 24시간 진공 건조 후에도 잔유 단량체가 완전히 제거되지 못함을 의미한다.

PDMS는 분자량에 따라 정도 차이는 있지만 열분해가 일어나는 것과는 달리 Figure 8(a)에서 보는 바와 같이 분자량이 13000인 VPVMS는 400 °C 이상에서도 열 안정성을 가짐을 알 수 있다. 이러한 열 안정성은 VPVMS의 D_4^{Vi} 함량이 증가할수록 두드러짐을 확인할 수 있다. Figure 8(b)에 D_4^{Vi} 함량이 100%인 VPVMS의 분자량에 따른 열 안정성을 나타내었다. 그림에

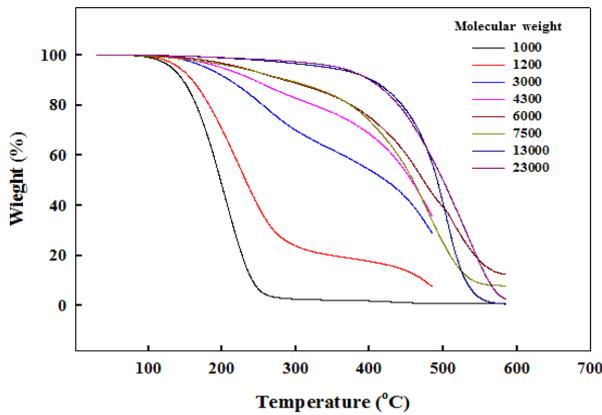


Figure 7. Thermal stability of synthesized PDMS.

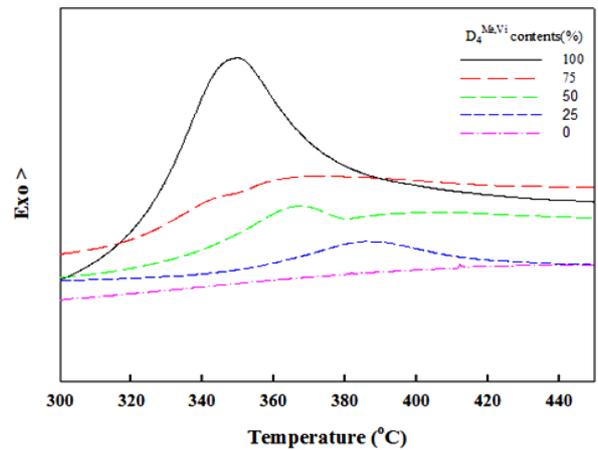


Figure 9. DSC spectra of VPMS.

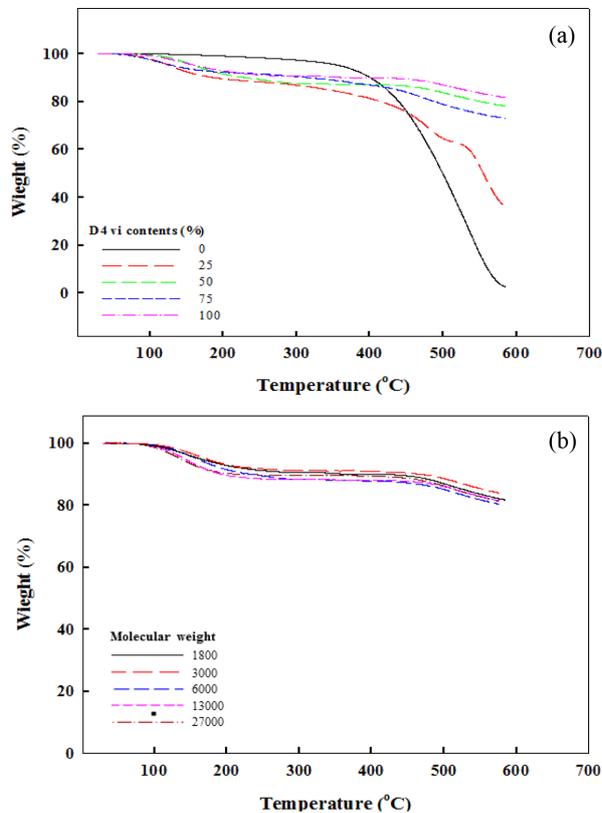


Figure 8. Thermal stability of synthesized VPMS: (a) effect of $D_4^{Me,Vi}$ content (Mw :13000); (b) effect of molecular weight ($D_4^{Me,Vi}$ content: 100%).

서 보는 바와 같이 분자량은 열 안정성에 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 VPMS를 가열하는 경우, 열에 의하여 구조적 변형이 일어남을 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 Figure 9에 VPMS 가열에 의한 엔탈피 변화를 DSC로 측정하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 $D_4^{Me,Vi}$ 가 존재하지 않는 PDMS는 가열에 의하여 엔탈피 변화가 없는 반면 $D_4^{Me,Vi}$ 이 존재하는

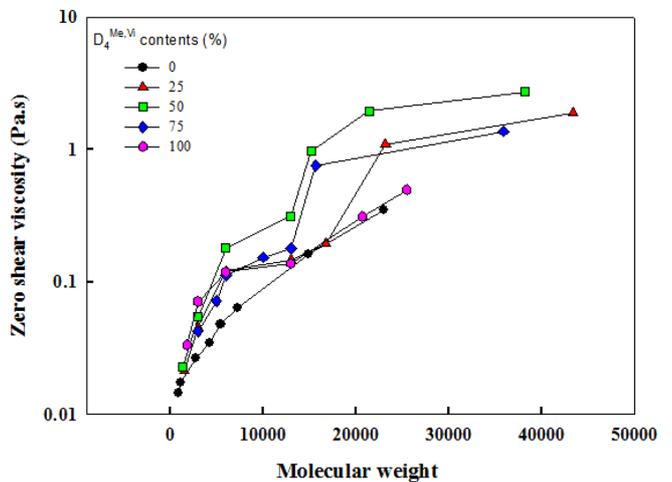


Figure 10. Zero shear viscosity of PDMS and VPMS at 25 °C.

VPMS는 엔탈피 변화가 확인되었으며 $D_4^{Me,Vi}$ 의 함량이 증가될수록 엔탈피 변화가 증가됨을 알 수 있다. 따라서 VPMS에 존재하는 비닐 이중 결합의 열 경화가 일어나고 있음을 알 수 있으며 이러한 결과는 Figure 8의 TGA 결과의 VPMS 열 안정성 향상에 기인됨을 알 수 있다.

Figure 10에 25 °C에서의 혼합 단량체의 $D_4^{Me,Vi}$ 의 함량에 따른 합성 VPMS의 zero shear viscosity를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 각각 $D_4^{Me,Vi}$ 와 D_4 만으로 중합되는 단일중합체의 경우, 점도가 낮은 반면 공중합체에서는 점도가 증가됨을 알 수 있다. 이는 공중합체에서 흔히 알려져 있는 같은 단량체의 응집에 의하여 점도 증가의 결과로 해석할 수 있다. Figure 11에 온도에 따른 VPMS의 점도 변화, 즉 점도의 온도 의존성을 살펴보기 위하여 Arrhenius 식으로부터 활성화 에너지를 구하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분자량이 증가될수록, 비닐 함유 단량체가 증가될수록 활성화 에너지가 증가되어 온도의 점도에 대한 민감성이 감소됨을 알 수 있다. 이는 VPMS

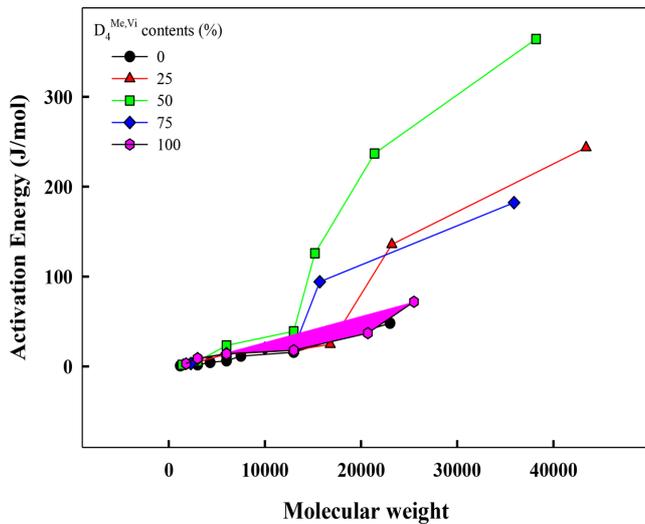


Figure 11. Effect of D_4^{Vi} contents on the activation energy of PDMS and VPVMS.

공중합체가 PDMS에 비하여 상대적으로 가공 온도 범위가 넓어져 가공 특성이 우수해 짐을 의미한다.

결론

본 연구에서는 D_4^{Vi}/D_4 혼합 단량체와 VMS를 이용하여 VPVMS 공중합체를 평형 중합시켜 혼합 단량체가 평형 중합 거동에 미치는 영향과 이에 따른 물성 변화를 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NMR과 FTIR 실험 결과 VPVMS 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었었다. 이때 촉매의 양은 0.3 wt%, 반응 시간은 2시간, 온도는 120 °C가 최적의 중합조건임을 확인하였다.

2. PDMS와 VPVMS의 분자량은 end capping agent의 양에 따라 조절이 가능하며 혼합 모너머에 비닐기를 갖는 D_4^{Vi} 의 함량의 증가는 end capping agent의 효율을 감소시켜 분자량이 증가됨을 알 수 있었으며 그 결과, 수득률은 감소됨을 알 수 있었다.

3. PDMS와 VPVMS의 분자량이 증가됨에 따라 열안정성이 증가되며 VPVMS는 잔존하는 환형 단량체에 의한 낮은 온도에서의 열분해와 함께 주사슬에 있는 비닐기의 열 경화에 의해 PDMS에 비하여 고온에서 열 안정성이 우수해 짐을 알 수 있었다.

4. 공중합체인 VPVMS는 단일중합체인 PDMS에 비하여 낮은 점도를 가지며 상대적으로 점도에 대한 온도 의존성이 낮아 가공 특성이 우수해질 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 2018년도 경기도지역협력연구사업 (GRRCD-2017-B01, 복합기능 고분자 필름 개발)에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. Chojnowski, *J. Inorg. Organ. Polym.*, **1**, 3 (1991).
2. S. J. Clarson and J. A. Semlyen, *Siloxane Polymer*, Prentice Hall, New Jersey, pp 567 (1993).
3. S. W. Bak, H. J. Kang, and D. W. Kang, *Polym. Korea*, **38**, 138 (2014).
4. N. L. Jarvis, *J. Polym. Sci.*, **34**, 101 (1971).
5. T. L. Laak, S. O. Agno, A. Barendregt, L. Joop, and M. Hermens, *Environ. Sci. Tech.*, **40**, 1307 (2006).
6. C. Chou and M. Yang, *J. Therm. Anal. Calor.*, **40**, 2 (1993).
7. F. Delor-Jestin, N. S. Tomer, R. P. Singh, and J. Lacoste, *E-Polymers*, **13**, 1 (2006).
8. H. Hillborg, M. Sandelin, and U. W. Gedde, *Polymer*, **42**, 7349 (2001).
9. K. Xie, A. Hou, and Y. Shi, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **31**, 321 (2010).
10. B. I. Kil, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 298 (1997).
11. H. K. Kim, H. T. Ju, and J. W. Hong, *Eur. Polym. J.*, **39**, 2235 (2003).
12. J. C. Lotters, W. Olthuis, P. H. Veltink, and P. Bergveld, *J. Micromech. Microeng.*, **7**, 3 (1997).
13. R. N. Jana and G. B. Nando, *J. Elast. Plast.*, **37**, 149 (2005).
14. B. C. Lee and D. W. Kang, *Polym. Korea*, **28**, 43 (2004).