

## 페닐기를 도입한 실리콘 고분자의 합성 및 물성

이 하 형인 · 이 해 준\* · 김 중 현\*

한국화학시험연구원, \*연세대학교 공과대학 화학공학과  
(1996년 1월 5일 접수, 1996년 5월 21일 채택)

### Synthesis and Characterization of Phenyl Modified Silicone Polymer

Ha-Hyoung Lee, Hae-Joon Lee\*, and Jung-Hyun Kim\*

Korea Testing & Research Institute for Chemical Industry, Seoul 150-038, Korea

\*Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received January 5, 1996, Accepted May 21, 1996)

**요 약 :** 내한, 내열성이 우수한 실리콘 고분자를 합성하기 위하여 페닐기를 도입한 1,1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane을 합성하고 이의 물성을 연구하였다. 100~800°C의 범위에서 TGA 분석을 시행한 결과 일반 polydimethylsiloxane에 비해 열적성질이 우수하였으며, -50~-10°C 범위에서 내한성을 측정한 결과 유동성을 유지하였다. 또한 실리콘 고무에 합성한 실리콘 고분자를 첨가한 결과 기계적 성질이 향상되었다.

**Abstract:** The phenyl modified silicone polymer, 1,1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane, was synthesized to prepare the silicone polymer with good cold-proof and heat-proof properties. From the TGA analysis in the range of 100~800°C, the phenyl modified silicone polymer had good thermal properties than polydimethylsiloxane. And furthermore fluidity was maintained even below 0°C. Also, the silicone rubber blended with the phenyl modified silicone polymer had better mechanical properties than the silicone rubber.

### 1. 서 론

실리콘화합물은 내열성, 내한성, 전기절연성, 내약 품성 등의 뛰어난 성질을 가지고 있어서 전기, 전자, 항공, 의료, 군수, 건축 등 폭넓은 산업분야에서 널리 응용되고 있다[1~3].

Organopolysiloxane은 Si-O-Si 결합과 유기기로 되어 있으므로 물리적, 화학적 성질은 무기질과 유기질의 양쪽성을 구비하고 있다. 또한 구조, 중합도, 유기기의 종류등을 바꿈으로써 여러가지 특성을 나타낼 수 있다[4, 5]. Organopolysiloxane을 상태별로 분류하면 오일, 고무, 베진의 3종류로 나눌 수 있다.

Organopolysiloxane 고무는 일반적으로 수백만 cP의 점도를 갖고 수천의 중합도를 가진다[6]. Organopolysiloxane 고무의 유기기는 일반적으로 methyl기 이지만, 내한성이나 강도를 더하기 위해  $(C_6H_5)SiO$ , 또는  $(CH_3)(C_6H_5)SiO$  단위를 도입한다[7, 8]. 또한, 내유성을 향상시키기 위해  $(CF_3CH_2CH_2)(CH_3)SiO$  단위를 도입하는 경우가 있으며[9, 10], 일반적으로 가교를 용이하게 하기 위해 소량의  $(CH_3)(CH_2=CH)SiO$  단위를 공중합시키고 있다[11].

본 연구에서는 내한, 내열성이 우수한 실리콘 고분자를 합성하기 위하여 먼저 dodecamethylcyclohexasiloxane을 제조한 후, 이것이 페닐기를 도입한 1, 1-

diphenyl - 1 - methyl - 7 - hydroxydodecamethylheptasilosilane을 합성하였으며, 제조된 실리콘 고분자의 내열, 내한성 실험 및 물성분석을 통하여 그 응용성을 연구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Diphenylmethylchlorosilane과 dichlorodimethylsilane(Aldrich사)은  $\text{CaCl}_2$ 를 사용하여 건조하였다. 중류수는 MPI사의 초순수 중류장치를 이용하여 5번의 정제과정을 거친 것을 사용하였다. 또 potassium hydroxide는 Junsei Chemical사 제품을 사용하였으며, THF는 EM Science사 제품을 사용하였다. 범용 실리콘 고무는 Dow Corning사의 VMQ( $M_w=600,000$ , viscosity=15,000,000 cP)를 사용하였다.

### 2.2. 사용기기

본 실험에서 얻은 생성물을 확인하기 위해서 FT-NMR은 Bruker사 model ACF-200으로 상온에서 측정하였으며, GC-MS는 VG사 model Trio-1000로, FT-IR은 Bruker사 model IFS-66을 사용하여 frequency( $\text{cm}^{-1}$ )로 나타냈으며, GPC는 Shimadzu사 model C-R4A를 사용하였고, TGA는 Perkin-Elmer 7series를 사용하였다. GC는 Hewlett Packard사 model 5840A를 사용하였다. Viscometer는 Brookfield model RVDV-II+를 사용하였고, rotary evaporator는 Buchi model 461을 사용하였다. UTM은 Instron 1011을 사용하였으며 rheometer는 Monsanto사 제품을 사용하였다.

### 2.3. 유도체의 합성

#### 2.3.1. Dodecamethylcyclohexasiloxane의 합성

유도체의 합성은 환류 응축기, 질소 투입구, 교반기 등이 있는 1000mL 삼구 둥근 플라스크 반응기에서 실시하였다. 이때 반응기는 상온에서 회전 속도 조절 장치를 통하여 교반 속도를 200rpm으로 유지시켰다. 먼저 반응기에 dichlorodimethylsilane 50mL(0.412mol)를 투입한 후 초순수 20mL를 적하 깔대기를 통하여 서서히 적하하였으며, 2시간 동안 반응을 진행시킨 후 반응물을 옮겨 담고 반응기 속의 잔류물을 ethylether로 추출하였다. 반응물은 충분리를 시켜 증발 플라스크에 옮겨 담고 rotary evaporator

로 50mmHg, 70°C에서 2시간 동안 감압 중류하여 불순물을 제거하였다.

#### 2.3.2. 1, 1-Diphenyl - 1 - methyl - 7 - hydroxydodecamethylheptasilosilane의 합성

위에서 얻은 반응물 50g(0.11mol)을 반응기에 넣고 85% KOH와 15%의 초순수로 24시간 반응시킨 후, KOH를 과량 넣고 온도를 서서히 올리면서 교반 하였으며 100°C에서 흰색의 염이 형성되었다. 그 다음 상온에서 계속 교반시킨 후 방치시켜 많은 염이 생성됨을 확인하였다. 반응이 끝난 염을 진공 건조기에서 건조시켜 수분 및 불순물을 제거하였다.

건조된 반응 염 50g(0.1mol)과 diphenylmethylchlorosilane 23.2mL(0.1mol)를 반응기에서 혼합시키고 적하 깔대기를 통하여 THF 100mL를 서서히 적하시키면서 반응시킨 후 온도를 0°C로 낮추고 THF 용매를 사용하여, 플라스크 내의 반응물을 3번 추출하고, rotary evaporator로 옮겨 34mmHg, 90°C에서 용매와 기타 불순물을 완전히 제거하였다.

#### 2.4. 1, 1-Diphenyl - 1 - methyl - 7 - hydroxydodecamethylheptasilosilane의 내열, 내한성 실험

1, 1-Diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasilosilane 63.5g(0.1mol)을 100~400°C 범위에서 30분씩 내열 시험을 하였다. 각각의 온도에 따라 시료는 3개씩 실험하였으며 각 온도에 따른 중량감소는 그 평균값을 취하였다. 또한 TGA 분석을 통하여 내열성을 알아보았다.

내한성 비교를 위해서 Dewar 플라스크를 사용하여 liquid nitrogen slush를 만들어 상온, -10, -30, -50°C에서 비아케에 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasilosilane 100mL를 넣고 각각 4시간 동안 방치한 후 곧바로 꺼내 상온에서 점도를 측정하였다.

#### 2.5. 1, 1-Diphenyl - 1 - methyl - 7 - hydroxydodecamethylheptasilosilane의 물리적 성질

범용 실리콘 고무에 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasilosilane를 5phr 첨가하여 혼합한 후 경화제 2, 5-dimethyl-2, 5-di-(t-butylperoxy)-hexane(40%) 1.2phr를 넣고 175°C 프레스에서 10분간 250kg/cm<sup>2</sup>으로 경화시켜 시험편을 만들었다. 시험편의 두께는 2.3mm이고 KSM

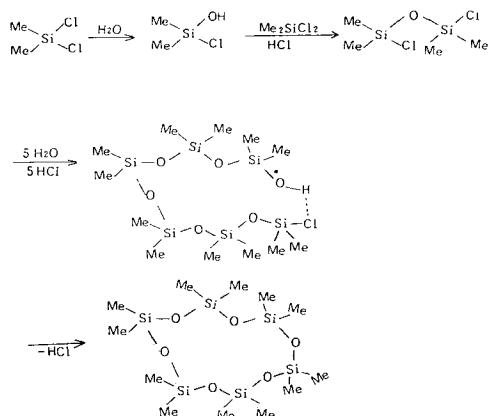


Fig. 1. Synthetic scheme of dodecamethylcyclohexasiloxane.

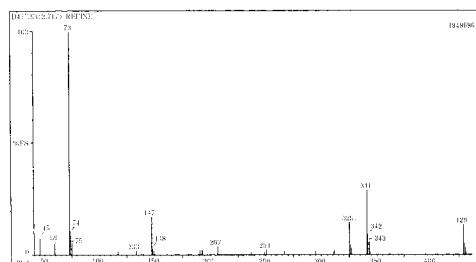


Fig. 2. GC-MS spectrum of dodecamethylcyclohexasiloxane.

6518에 의거하여, 인장시험은 아령 3호(평행부분의 나비 5mm, 평행부분의 길이 20mm, 평행부분의 두께 3mm 이하, 표선 거리 20mm)를, 인열시험은 A형을 사용했다. 경도는 JIS K 6301에 따라 측정하였고, 반발탄성은 KSM 6518을 따랐다. 또한 torque에 의한 경화시간을 rheometer로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 유도체의 합성

##### 3. 1. 1. Dodecamethylcyclohexasiloxane의 합성

Polysiloxane의 유도체는 Fig. 1과 같은 반응 메카니즘을 거쳐 합성되며, 이를 확인하기 위하여 GC-MS, FT-IR, FT-NMR 분석을 하였다.

Fig. 2는 합성한 유도체를 GC-MS로 분석한 것으로써 분자량 45는 Si-O 결합, 73은 Si-O-Si 결합, 147은  $2((\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O})$  결합, 429는  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_6\text{O}_6$ 를

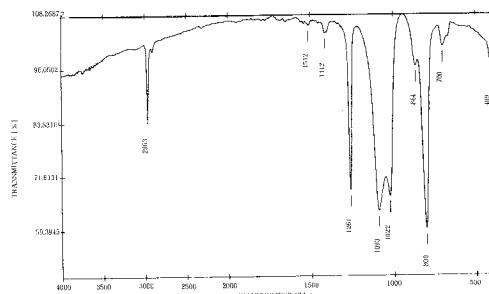


Fig. 3. FT-IR spectrum of dodecamethylcyclohexasiloxane.

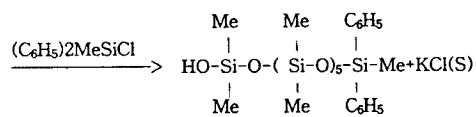
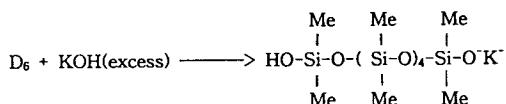


Fig. 4. Synthetic scheme of 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane.

나타낸다. 이는 computer의 library 스펙트럼과 정확히 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 FT-IR 스펙트럼으로  $2963\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H,  $1261\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-CH<sub>3</sub>,  $800\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-CH<sub>3</sub> rocking으로 인한 band를 나타낸다. 또한, FT-NMR로 분석한 결과 0.0~0.2에서 Si-CH<sub>3</sub>의 peak을 나타내었다.

#### 3. 1. 2. 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane의 합성

이 반응은 Fig. 4와 같은 반응 메카니즘을 거쳐 진행되며, 이를 확인하기 위하여 FT-IR, FT-NMR, GPC 분석을 하였다.

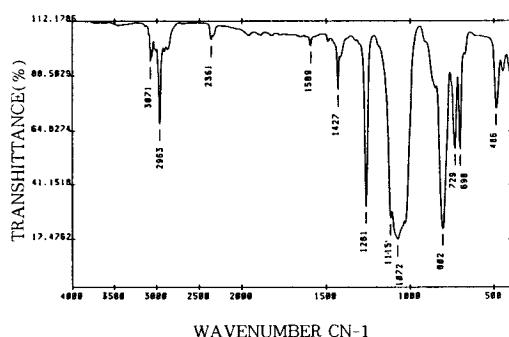
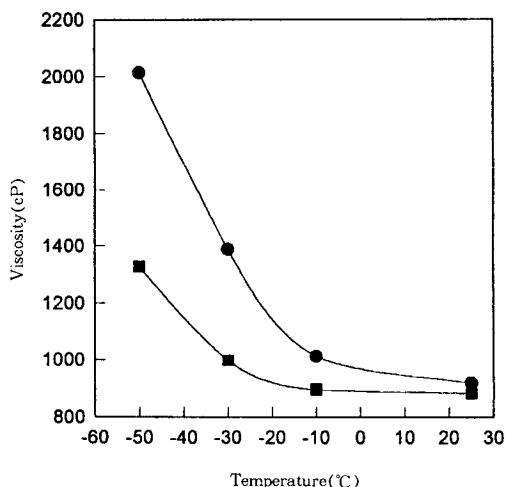
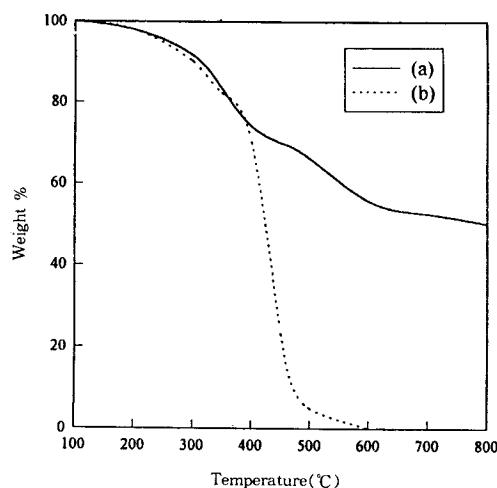
Fig. 5는 합성한 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane의 FT-IR 스펙트럼이며, FT-NMR로 분석한 결과  $\delta$  0.0~0.8에서 Si-CH<sub>3</sub>, 3.8~4.2에서 OH, 7.3~7.7에서 Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>의 peak를 확인할 수 있었다.

또한, GPC에 의한 수평균 분자량은 496, 중량평균 분자량은 635이며, polydispersity ( $M_w/M_n$ ) 값은 1.3으로 분자량 분포가 비교적 좁음을 알 수 있었다.

**Table 1.** Heat stability of 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane

Temperature(°C)	Initial weight(g)	Final weight(g)	Weight of evaporation(g)	Weight loss(%)
100°C	24.74	24.70	0.04	0.16
150°C	24.74	24.56	0.18	0.73
200°C	24.74	24.53	0.21	0.85
250°C	24.73	24.05	0.68	2.75
300°C	24.62	22.70	1.69	7.80
350°C	24.75	21.35	3.40	13.74
400°C	24.43	19.77	4.66	19.07

Reaction Condition : 30 min, Average of three times

**Fig. 5.** FT-IR spectrum of 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane.**Fig. 7.** Viscosity of 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane (■) and polydimethylsiloxane (●) at low temperature.**Fig. 6.** TGA spectrum of (a) silicone rubber/1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane (100/5) (b) polydimethylsiloxane.

### 3. 2. 1, 1-Diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane의 내열, 내한성

Table 1은 합성한 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxane을 100, 150, 200, 250, 300, 350 및 400°C에서 30분간 휘발성 실험을 한 결과를 나타낸 것이다. 감량값은 0.16, 0.73, 0.85, 2.75, 7.80, 13.74 및 19.07%를 얻었다. 즉, 처음 100°C에서 250°C까지는 비교적 소량이 증발하였고 300°C 이상부터는 많은 양의 증발이 있었다. 또한 Fig. 6의 TGA 분석결과로부터 50%가 감량되는 온도는 700°C였으며, polydimethylsiloxane의 경우는 450°C였다.

Fig. 7은 상온, -10°C, -30°C 및 -50°C에서 4시간 동안 방치한 후의 점도를 측정한 것으로서 합성한 실리콘 고분자의 점도가 884, 897, 998 및 1326cP로서 저온영역에서도 유동성을 유지하였으며,

Table 2. Physical properties of silicone rubber and silicone rubber/1, 1-diphenyl-1-methyl - 7 - hydroxydodecamethylheptasiloxy-silane(100/5) at 25°C( $\pm 1^\circ\text{C}$ )

Silicone rubber	100	100
1, 1-Diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxy-silane	0	5
Specific gravity(g/cm <sup>3</sup> )	1.15	1.14
Hardness	50	49
Elongation at break(%)	380	440
Tensile strength(kg/cm <sup>2</sup> )	98	101
Tear strength(kg/cm)	21	22
Rebound resilience(%)	58	50

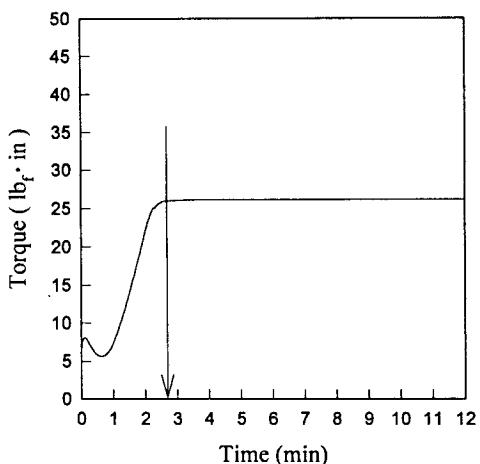


Fig. 8. Rheometer spectrum of silicone rubber.

polydimethylsiloxane에 비해 점도의 상승폭이 훨씬 작음을 알 수 있었다.

### 3. 3. 1, 1-Diphenyl - 1 - methyl - 7 - hydroxydodecamethylheptasiloxy-silane의 물리적 성질

Table 2는 합성한 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxy-silane을 범용 실리콘 고무에 첨가하여 조사한 물리적 성질을 나타내었다. 각각의 물성을 비교해 보면, 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxy-silane을 첨가한 경우가 hardness를 제외한 다른 물성들이 모두 향상됨을 알 수 있었다.

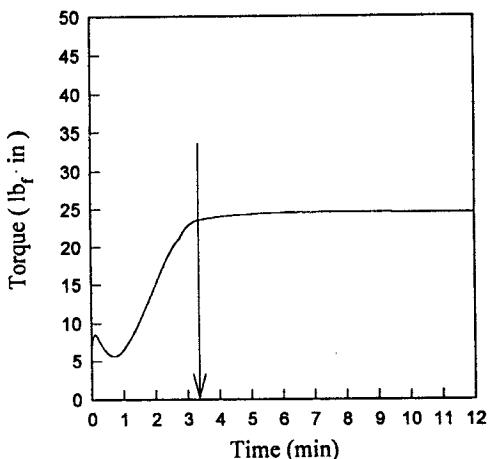


Fig. 9. Rheometer spectrum of silicone rubber/1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxy-silane(100/5).

Fig. 8은 범용 실리콘 고무의 rheometer 자료로서 torque에 의해 경화되는 시간은 2분 41초이다. Fig. 9는 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxy-silane을 범용 실리콘 고무에 5phr 첨가하여 얻은 rheometer 자료로서 경화시간은 3분 20초이다. 이는 범용 실리콘 고무보다 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxy-silane을 첨가한 고무가 torque에 대한 저항력이 우수함을 나타낸다.

## 4. 결론

본 연구에서는 내한, 내열성을 향상시키기 위해 phenyl기를 도입한 실리콘 고분자를 합성하였다. 합성된 실리콘 고분자에 대해 내한성과 내열성 실험을 하였고, 실리콘 고무에 첨가한 후 물리적 성질을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Dichlorodimethylsilane과 물을 반응시켜 dodecamethylcyclohexasiloxane을 합성한 후 KOH를 넣어 염화시켰다. 염화된 potassium silanoate와 diphenylmethylchlorosilane을 반응시켜 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxydodecamethylheptasiloxy-silane을 합성하였다.
2. 합성한 실리콘 고분자를 100~400°C에서 30분간 휘발성 실험을 한 결과 300°C 이상에서 많은 감량이 있었으며, 50%가 감량되는 점은 700°C였다.

3. 합성한 실리콘 고분자를  $-50\sim25^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 방치한 후 점도를 측정한 결과 저온영역에서도 유동성을 유지하였다.

4. 범용 실리콘 고무에 합성한 1, 1-diphenyl-1-methyl-7-hydroxy-dodecamethylheptasilosilane을 5phr 첨가하여 측정한 물리적 성질은 첨가하지 않은 경우보다 우수하였다.

### 참고문헌

- K. E. Polmanteer, "Handbook of Elastomers : New Developments and Technology", ed. A. K. Bhowmick and H. L. Stephens, 551, Marcel Dekker, New York(1988).
- S. Kole, S. K. Srivastava, D. K. Tripathy, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1329(1994).
- A. Toth, I. Bertoti, M. Blazso, G. Banhegyi, A. Bognar, and P. Szaplonczay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1293(1994).
- A. Onopchenko and E. T. Sabourin, *J. Org. Chem.*, **52**, 4118(1987).
- J. C. Sheldon, R. N. Hayes, and J. H. Bowie, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7711(1984).
- A. L. Smith, "Analysis of Silicones", ed. 41, 8, John Wiley & Sons, New York(1974).
- S. Kole, T. K. Chaki, A. K. Bhowmick, and D. K. Tripathy, *Polym. Degradation Stability*, **41**, 109(1993).
- M. J. Turner and J. T. Lewis, Proc. 4th Rubber Technol. Conf., 645, London, England (1962).
- L. A. Duel and M. J. Owen, *J. Adhes.*, **16**, 49(1983).
- D. H. Kaelble, P. J. Dynes, and E. H. Cirlin, *J. Adhes.*, **6**, 23(1974).
- H. Itawa and S. Isozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1041(1993).