

# 저분자형 폴리에테르 변성 실리콘의 합성에 관한 연구

정 대 원

수원대학교 공과대학 신소재공학과  
(2008년 4월 18일 접수, 2008년 5월 24일 채택)

## Study on the Synthesis of Low Molecular Weight Silicones Modified with Polyethers

Dae-won Chung

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 400-600, Korea  
(Received April 18, 2008; accepted May 24, 2008)

트리실록산(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyl trisiloxane, HMTS)과 말단에 불포화기를 포함하는 폴리옥시에틸렌(unsaturated poly(oxyethylene), UPOE)의 수소규소화 반응을 Speier 촉매 하에서 수행하여, 두 반응물의 몰비 변화에 따른 반응성 및 생성물(HMTS-POE)의 구조 차이를 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR을 이용하여 분석하였다. UPOE를 과량의 HMTS와 수소규소화 반응시킨 후 진공 건조 과정을 통하여 미반응 HMTS를 제거함으로써 미반응 UPOE 및 HMTS이 잔존하지 않는 HMTS-POE를 합성할 수 있었다. 또한 다양한 분자량의 UPOE를 사용하여 다양한 HMTS-POE를 합성하여 표면장력을 비교 분석한 결과, EO 함량 49~57%의 HMTS-POE가 계면활성 특성의 저분자형 폴리에테르 변성 실리콘으로의 응용 가능성을 나타내었다.

Hydrosilylation reaction of 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyl trisiloxane (HMTS) and unsaturated poly(oxyethylene) (UPOE) was carried out in the presence of Speier's catalyst. The effect of molar ratio of two reagents on the reactivity and the structure of the product (HMTS-POE) were investigated by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR. The pure HMTS-POE without containing unreacted HMTS or UPOE could be obtained by the reaction with excess amount of HMTS and followed by removing unreacted HMTS under vacuum. Under the same reaction conditions, various HMTS-POEs composed of UPOEs with a different molecular weight were synthesized, and the surface tensions of HMTS-POEs were analyzed. HMTS-POE, whose EO contents are in the range of 49~57%, exhibited lower surface tension and a potential application for low molecular weight silicone modified with polyethers.

**Keywords:** heptamethyl trisiloxane, poly(oxyethylene), hydrosilylation, silicone polyethers

### 1. 서 론

유기 규소화합물의 합성은 1820년부터 시작되었으며 1900년대 초, 유기 규소화학의 아버지라 불리는 F. S. Kipping에 의해 학문적 체계화가 이루어졌으며, 그 후 다양한 유기 규소화합물 합성 기술은 획기적으로 발달하여 왔다. 현재까지의 연구결과에 의하면, 유기물질로 변성된 실리콘의 가장 일반적인 합성법은 실리콘 하이드리드(Si-H)와 불포화 결합을 가진 유기물질과의 수소규소화 반응을 통하여 합성하는 것이 가장 일반적이다[1,2].

이와 같은 변성 실리콘 중의 하나인 폴리에테르 변성 실리콘은 폴리실록산과 폴리옥시알킬렌으로 구성된 블록 또는 그래프트 공중합체로서, 친유성 부분인 폴리실록산의 윤활, 소포, 발수 특성에 친수성 부분인 폴리옥시알킬렌의 조합으로 계면활성제적 특성을 지닌 화합물이다. 폴리실록산의 중합도 및 폴리옥시알킬렌의 구조, 중합도 및 함량 등에 따라서 매우 다양한 구조가 가능하며 또한 정포제, 습윤제,

결합제 및 화장품용 유화제 등의 다양한 용도[3-5]로 상용화되어 있으며, 새로운 형태의 실리콘 계면활성제에 관한 연구도 꾸준히 진행되고 있다[6]. Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association에서는 이와 같은 다양한 구조의 폴리에테르 변성 실리콘을 통칭하여 디메티콘 코폴리올(dimethicone copolyol)로 명명하기로 1999년도에 결정하였으나, 아직도 폴리에테르 변성 실리콘이라는 표현이 일반적으로 사용되어지고 있다[7].

다양한 구조의 폴리에테르 변성 실리콘 중에서 가장 일반적으로 사용되는 물질은 실리콘 backbone에 폴리옥시에틸렌(POE)이 그래프트된 공중합체이며, 이 물질은 Si-H를 포함하는 실리콘 오일과 말단에 불포화기를 포함하는 폴리옥시에틸렌(unsaturated poly(oxyethylene), UPOE)과의 수소규소화반응에 의해서 합성된다. 이 반응의 촉매로는 다양한 유기금속 화합물[8-11]이 촉매로 작용하는 것이 알려져 있으나, 공업적으로는 주로 백금계 촉매가 사용되어지고 있다. 이 중에서도 가장 일반적으로 사용되어지는 것은 chloroplatinic (IV) acid (CPA)와 이소프로필 알코올의 복합체로 이루어진 Speier 촉매[12-14]이다. 이외에도 CPA와 1-옥탄올의 복합체인 Lamoreux[15,16], plati-

저자 (e-mail: dwchung@suwon.ac.kr)

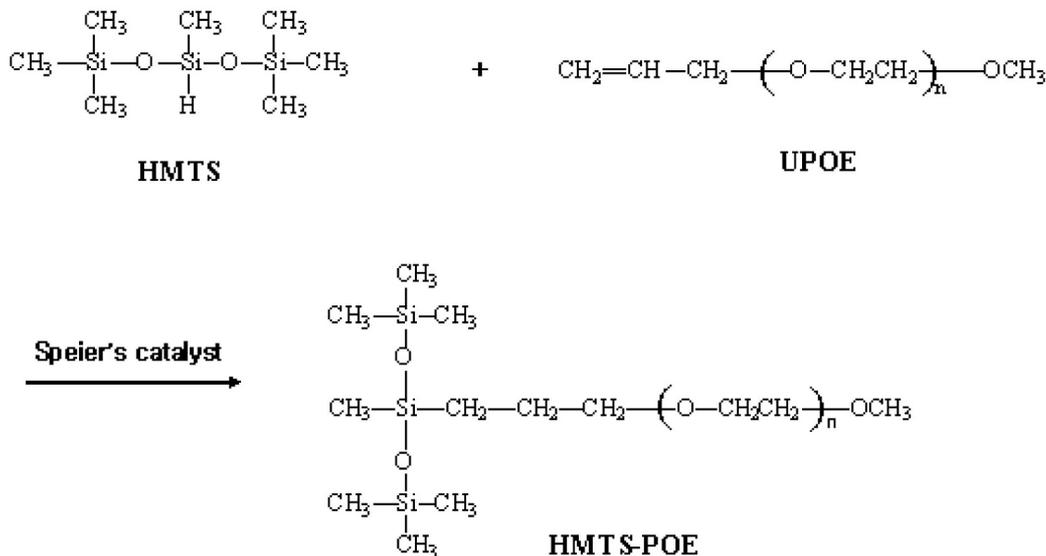


Figure 1. Synthesis of HMTS-POE.

num-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane의 자일렌 용액을 통칭하는 Karstedt[17,18] 촉매 시스템 등이 알려져 있으며, 고가인 백금계 촉매를 재사용하기 위해서 백금을 카본에 흡착시킨 촉매[19-21]도 개발되어 있다. 폴리에테르 변성 실리콘의 합성에 있어서도 이들 촉매는 활성을 나타내나, 이들 촉매의 활성도를 동일한 조건에서 직접 비교한 최근의 연구 결과에 의하면 Speier 촉매가 가장 효율성이 높은 것으로 나타났다[22].

이와 같은 고분자형태의 변성 실리콘 이외에도 실리콘 올리고머에 고분자형 폴리에테르를 부가한 변성 실리콘은 그의 독특한 구조에 기인하는 특성에 따라 기존의 고분자형 폴리에테르 변성 실리콘과는 다른 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[6,23]. 특히, 실리콘 주쇄가 저분자이므로 펼침 현상(spreading)이 우수하여 습윤제(wetting agent)로서는 최적의 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[24,25].

본 논문에서는 상기와 같은 저분자형 폴리에테르 변성 실리콘의 합성에 있어서 두 반응물질의 몰비에 따른 반응성의 변화 및 생성물의 구조에 있어서의 차이점에 관하여 연구하였다. 구체적으로는, Figure 1에 나타낸 것과 같이, 실리콘 올리고머의 모델 화합물로 HMTS를 선택하여 UPOE와의 수소구조화 반응을 Speier 촉매 하에서 수행하여, 두 반응물의 몰비 변화에 따른 반응성 및 생성물(HMTS-POE)의 구조 차이를 분석하였다. 또한 다양한 분자량의 UPOE를 사용하여 친수성기의 무게 함량(EO 함량) 및 분자량에 차이가 나는 4종류의 HMTS-POE를 합성하여 표면장력 값을 비교 분석함으로써 계면활성 특성의 저분자량 폴리에테르 변성 실리콘으로서의 응용 가능성이 있는 후보 물질을 선정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

TMDS 및 CPA 등의 시약은 Aldrich에서 시약급을 구입하여 정제 과정 없이 사용하였다. Speier 촉매는 CPA 50 mg을 이소프로필 알코올 5 mL에 용해시킨 후 냉장 보관한 후 사용하였다[13]. 평균 분자량이 각각 340, 440, 800 및 1540인 네 종류의 UPOE는 일본 유지(NOF Cooperation, Japan)로부터 제공받았다. 이들 시약의 상품명은 각각

UNIOX PKA-5006, 5008, 5118 및 5010이다.

합성된 물질의 화학 구조 변화를 FT-IR (Nicolet Instrument Corp. U.S.A, NEXUS)을 사용하여 관찰하였고, 구조 해석을 위하여 Bruker사의 FT-NMR Spectrometer (500 MHz)를 사용하였다. <sup>1</sup>H-NMR 측정용 용매로는 TMS를 포함하지 않는 CDCl<sub>3</sub>를 사용하였다. 합성한 HMTS-POE의 표면장력은 백금 링을 포함하는 Du Nuoy 형의 표면장력계(514-B2, JM Instruments Corp., Japan)를 사용하여 실온에서 측정하였다.

### 2.2. HMTS-POE의 합성

환류관이 부착된 3구 비이커 환저형 반응기에 HMTS 11 g과 톨루엔 16 mL를 넣고 Speier 촉매 1 wt% 용액을 1.0 mL (반응물 무게 대비 CPA 기준으로 250 ppm)를 첨가한 다음 기계식 교반기를 사용하여 200 rpm으로 교반하였다. 상온에서 65 °C까지 승온시킨 후 평균분자량이 440인 UPOE 28.3 g을 적하 깔대기에 담아 적하시키면서 4 h 동안 반응을 진행하였다.

반응이 완료된 반응물에 활성탄 0.79 g (반응물 무게 대비 2 wt%)를 첨가하고 2 h 동안 교반한 후 여과하여 촉매를 제거하였으며 동일 과정을 2회 반복하였다. 촉매가 제거된 반응물은 50 °C에서 회전농축기로 2 h 감압 증류시킨 후 50 °C에서 진공 펌프로 2 h 동안 감압 건조하여 톨루엔을 제거하여 최종 생성물을 얻었으며, 구조는 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR 측정을 통하여 확인하였다.

HMTS와 UPOE의 몰비를 변화시킨 반응 및 분자량이 다른 UPOE를 사용한 반응의 경우에도, 용매인 톨루엔은 반응물 무게 대비 40 wt%로, Speier 촉매는 반응물 무게 대비 CPA 기준으로 250 ppm이 되도록 첨가하였다. 또한, 평균 분자량이 800 및 1540인 두 종류의 UPOE의 경우는 실온에서 왁스 상태이므로, 미리 톨루엔에 용해하여 적하하였다. 이 경우에도 반응용기에 미리 들어간 톨루엔 및 UPOE를 용해시키기 위하여 사용한 톨루엔의 합은 반응물 무게 대비 40 wt%가 되도록 조정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. HM-TS-POE의 합성

폴리에테르 변성 실리코의 합성과 관련한 기존의 연구 결과들을 고찰해보면 다양한 백금계 촉매 복합체 중에도 Speier 촉매가 최적이며 [22], 용매로는 톨루엔 또는 테트라하이드로퓨란을 사용하였을 때 반응성이 가장 좋은 것으로 나타났다[26]. 또한 반응 온도가 80 °C 이상에서는 Speier 촉매로부터 미량의 Pt<sup>0</sup>이 생성됨과 동시에 촉매 활성이 낮아지는 것으로 알려져 있다[1,22]. 따라서 본 연구에서는 HM-TS와 평균 중합도가 8.4인 UPOE의 수소규소화 반응을 Speier 촉매 하에서 톨루엔을 용매로 사용하여 65 °C에서 수행하였다.

수소규소화 반응의 진행은 일반적으로 반응물의 FT-IR을 측정하여, 2160 cm<sup>-1</sup>에 강하게 나타나는 Si-H의 신축진동에 의한 흡수대가 완전히 소멸되는 시점을 반응의 종료점으로 잡는다[27]. 본 연구에서도 UPOE를 과량으로 사용한 경우에는 동일한 방법을 적용할 수 있으며, 2 h 이내에 반응이 완료되는 것으로 나타났다. 그러나, HM-TS를 과량으로 사용한 경우 또는 두 물질을 동일한 몰수로 반응시킨 경우에는 미반응 HM-TS가 계속 남아있어서 FT-IR을 통한 반응 종료점의 확인은 불가능하였다. 따라서 폴리에테르 변성 실리코의 합성에 관한 기존의 연구 결과[22,26]들에서도 유사한 반응 조건 하에서는 3 h 이내에 반응이 종료된다는 사실을 고려하여 본 연구에서는 모든 반응의 반응시간을 4 h으로 고정하여 동일한 조건 하에서 진행하였다.

#### 3.2. HM-TS-POE의 분석

Figure 2에는 HM-TS와 UPOE를 1 : 1.3의 몰비로 반응시킨 생성물의 <sup>1</sup>H-NMR을 나타내었다. 전체적으로 현저하게 나타나는 피이크는 “a”에서 “f”까지로 Figure 3에 나타낸 것과 같이 예측되는 HM-TS-POE의 <sup>1</sup>H-NMR과 일치하며, 특히 “b” “c” 및 “d” 등의 피이크는 반응에 의해서 새로 나타나는 피이크로, 폴리에테르 변성 실리코의 합성과 관련한 기존의 연구 결과[22,27]와 일치한다. 또한, 몰비를 변화시킨 다른 반응의 생성물에서도 큰 차이 없이 동일한 형태의 결과가 얻어졌다. 그러나 이 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 확대한 Figure 4를 보면 미세한 피이크들에 차이가 있는 것을 발견할 수 있다.

HM-TS와 UPOE를 1 : 1.3으로 반응시킨 (A)에서는 UPOE에 기인하는 피이크(m, n 및 d)가 나타나는 것으로부터 과량으로 들어간 UPOE가 미반응 상태로 잔존하고 있는 것을 알 수 있으며, 아래 식에 의해서 HM-TS-POE와 미반응 UPOE의 몰비를 계산하면 1 : 0.26으로 계산되어 이론치인 1 : 0.3과 유사한 것으로 나타났다. 이는 반응 중에 HM-TS가 전부 반응에 관여하고 과량으로 들어간 UPOE가 정량적으로 남아 있는 것을 시사하고 있다.

$$[HM-TS] : [UPOE] = I(c) : I(m)$$

여기서, I(c) 및 I(m)는 각각 “c” 및 “m” 피이크의 적분치

미반응 UPOE의 피이크는 HM-TS와 UPOE를 1 : 1로 반응시킨 (B)에서도 나타나는 것을 확인할 수 있었다. (B)의 경우에는, c 피이크를 기준으로 비교하면, 잔류하고 있는 미반응 UPOE의 양은 (A)에 비해 현저하게 작기는 하지만 동일한 몰수로 반응시킨 (B)에서도 미량의 UPOE가 잔류한다는 것은 확실하다. 즉, (B)의 경우 미량의 UPOE가 미반응 상태로 남아있다는 사실은 미량의 HM-TS 역시 잔류하게 된다는 사실을 시사하지만, 본 연구에서는 반응 후의 정제 과정(감압 증

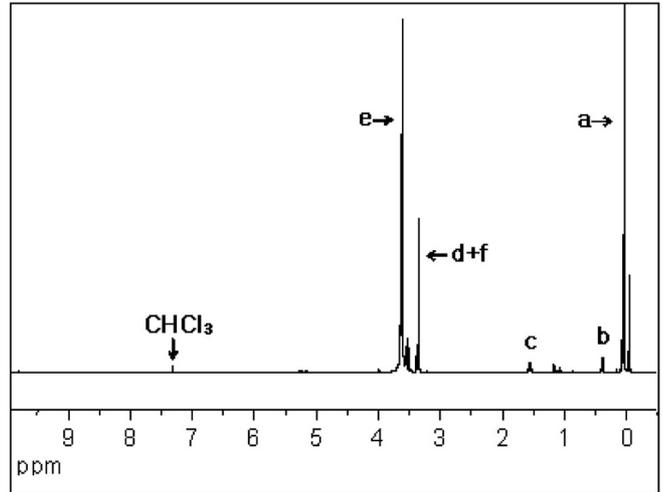


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of HM-TS-POE.

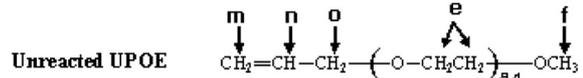
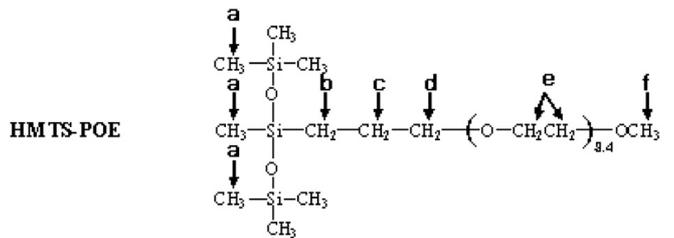


Figure 3. Assignment of the peaks defined in <sup>1</sup>H-NMR spectra (Figures 2, 4 and 6) of HM-TS-POE.

류)에서 비점이 142 °C인 HM-TS는 용매와 함께 제거되기 때문에 생성물에는 포함되지 않을 것으로 판단된다. 실제로 미반응 HM-TS가 남아있다면 Si-H의 피이크가 4.7 ppm에 나타나지만[22] 생성물의 <sup>1</sup>H-NMR에는 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 반면에 HM-TS를 약간 과량으로 사용한 (C)의 경우에는, m, n 및 d의 피이크가 없는 것으로부터 미반응 UPOE가 잔류하지 않는다는 사실을 알 수 있으며, 과량의 HM-TS는 반응 후의 감압 증류 과정에서 완전하게 제거되어 4.7 ppm의 Si-H 피이크가 남아 있지 않은 것을 확인할 수 있었다.

반응 몰비의 변화에 따른 생성물의 구조 차이는 IR 스펙트럼에서도 확인할 수 있었다. Figure 6의 (A)에 나타낸 평균 중합도 8.4의 UPOE의 IR 스펙트럼을 보면, 불포화기에 해당하는 알릴기의 흡수대가 1640 및 1730 cm<sup>-1</sup>에 뚜렷하게 나타나며, 이 흡수대는 HM-TS와 UPOE를 1 : 1.3으로 반응시킨 (B)에서도 확인할 수 있었으며, 1 : 1로 반응시킨 (C)에서도 미약하게 나타나는 것을 알 수 있다. 반면에 1.3 : 1로 반응시킨 (D)에서는 알릴기의 흡수대가 관찰되지 않아 미반응 UPOE가 남아있지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 모든 IR에서 2160 cm<sup>-1</sup>에 강하게 나타나는 Si-H의 신축진동에 의한 흡수대가 전혀 나타나지 않는 점에서 미반응 Si-H가 남아있지 않음을 확인할 수 있다. 이들 결과는 상기의 <sup>1</sup>H-NMR 결과와 일치하는 것으로, HM-TS를 과량으로 사용하여 반응시키고 미반응 HM-TS는 반응 후에 제거함으로써 생

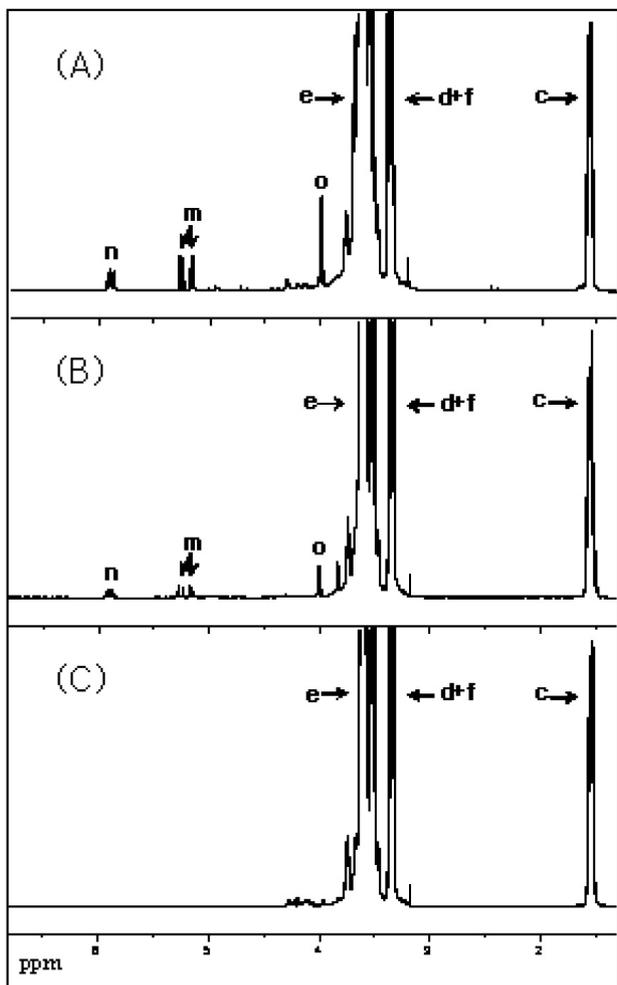


Figure 4. Enlarged  $^1\text{H-NMR}$  spectra of HMSTs-POEs prepared under molar ratio of HMSTs to UPOE with (A) 1 : 1.3, (B) 1 : 1 and (C) 1.3 : 1.

성물 중에 미반응 반응물이 잔류하지 않는 HMSTs-POE를 얻을 수 있다는 점을 나타내고 있다.

일반적인 폴리에테르 변성 실리콘의 합성에 있어서 실리콘 쪽을 과량으로 사용하면, 미반응 Si-H가 남게 되어 보관 시에 젤화가 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서 실리콘 쪽을 완전히 반응시키는 조건을 선택하게 되므로, 일반적인 경우 UPOE를 과량으로 사용하여 Si-H가 생성물 중에 잔류하지 않도록 한다. 그러나 이 경우에는 생성물 중에 과량으로 사용한 UPOE가 남게 되어, 장기 보관 시에는 변색 또는 냄새 등의 원인으로 작용하는 경우가 있어서 화장품 등의 용도에서는 이를 제거하기 위한 별도의 공정이 추가되는 것으로 알려져 있다. 즉, 폴리에테르 변성 실리콘의 합성에서는 양 쪽 반응물의 한 쪽이라도 잔류하지 않는 것이 바람직하지만, 현실적으로 매우 어렵다. 그러나 저분자형 폴리에테르 변성 실리콘의 합성에 있어서는 실리콘 쪽을 과량으로 하여 고분자 형태인 UPOE를 완전하게 반응에 참여시키고, 여분의 실리콘을 정제 과정에서 제거함으로써 미반응 Si-H 및 UPOE가 생성물에 잔류하는 것을 완전하게 억제할 수 있다는 사실이 확인되었다.

### 3.3. 다양한 분자량의 HMSTs-POE 합성

평균 중합도가 8.4인 UPOE를 사용한 실험과 동일한 방법에 의해서

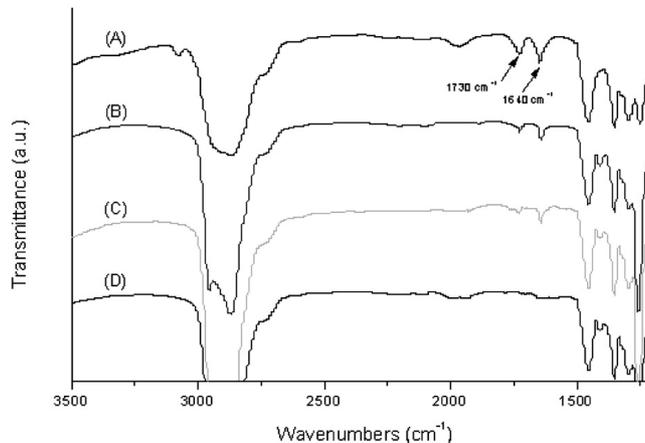


Figure 5. IR spectra of HMSTs-POEs prepared under molar ratio of HMSTs to UPOE with (A) UPOE ( $n = 8.4$ ), (B) 1 : 1.3, (C) 1 : 1 and (D) 1.3 : 1.

분자량이 다른 UPOE를 사용하여 HMSTs-POE를 합성하였다. 생성물의 구조는 Figure 3의 (C)에 나타난 것과 유사하게 Si-H 및 UPOE가 남아 있지 않은 것을 확인하였다.

Table 1에는 사용한 UPOE 및 생성물의 분자량을 정리하였다. HMSTs-POE의 합성을 위해서 사용한 4종류의 UPOE는 공급처로부터 평균 중합도 값이 제공되기는 하지만, 본 연구에서는 수소결소화 반응을 위한 두 반응물의 몰비 및 합성물 중의 친수성기의 함량이 중요하므로, 반응 전에  $^1\text{H-NMR}$  분석을 통하여 UPOE의 평균 중합도를 재 확인하였다. Figure 6에 나타난 바와 같이, 평균 중합도 8.4로 알려진 UPOE의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서는 Figure 3에서 나타난 피크와 일치하는 것을 알 수 있으며, 다음과 같은 식을 이용하여 평균 중합도( $n$ )를 계산하였다.

$$n = I(e) / \{ 2 \times I(m) \}$$

여기서,  $I(e)$  및  $I(m)$ 는 각각 “e” 및 “m” 피크의 적분치

이와 같이 측정된 평균 중합도는 Table 1에 나타난 바와 같이 공급처에서 제공한 값과 거의 동일한 값이 나왔으나, 본 연구에서는 HMSTs-POE의 분자량 및 친수성기의 함량 등의 계산에는  $^1\text{H-NMR}$  측정으로부터 얻어진 평균 중합도 값을 사용하였다.

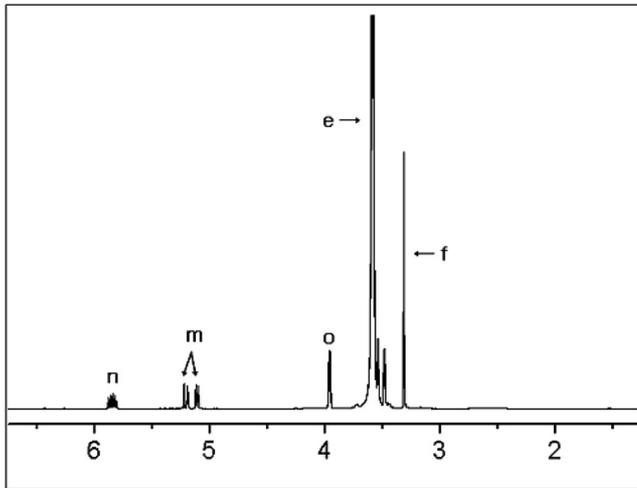
합성한 4종류의 HMSTs-POE 중의 친수성기의 무게 함량인 EO 함량 및 HLB (Hydrophilic-lipophilic balances) 값을 Table 1에 함께 나타내었다. EO 함량은 폴리에테르 변성 실리콘의 친수성기의 함량을 나타내는 일반적인 방법[24]에 따라서 전체 무게 중에 ethylene oxide 부분의 무게 비로 계산하였다. 한편, 양친용매성(amphiphilic) 물질의 친수/친유성 물질의 비를 나타내는 HLB 값은 다양한 방법으로 계산되고 있으며, 최근에는 계면활성 물질의 이론적 화학 조성(theoretical chemical formula)으로부터 계산하는 방법이 제안되고 있으나, 이와 같은 새로운 방법에 의해서 얻어지는 수치 역시 일반적으로 사용되는 Griffin 방법에 의해서 얻어진 결과와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다[28]. 따라서 본 연구에서의 HLB 값은 일반적인 실리콘계 계면활성제에 적용되는 Griffin 방법에 따라 아래와 같이 계산하였다.

$$\text{HLB} = \text{EO content (\%)} / 5$$

Table 1. Properties of UPOEs Used and HM-TS-POEs Synthesized

Sample Code	UPOE			HM-TS-POE		
	n <sup>1)</sup>	Calculated from <sup>1</sup> H-NMR		M.W. (g/mol)	EO content (wt%)	HLB
		n	M.W. (g/mol)			
HM-TS-POE(6)	6.1	6.3	340	550	49	10
HM-TS-POE(8)	8.4	8.4	440	650	57	11
HM-TS-POE(16)	16	15.7	790	970	72	14
HM-TS-POE(33)	33	32.1	1520	1690	83	17

<sup>1)</sup> Average degree of polymerization. Values are provided by a supplier

Figure 6. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of UPOE (n = 8.4).

일반적으로 실리콘계 계면활성제의 HLB 값이 4 이하일 때는 소포 작용을, 4~8의 범위에서는 water-in-oil 형태의 유화작용을, 8 이상에서는 oil-in-water 형태의 유화작용을 하는 것으로 알려져 있으며, 상업화된 실리콘계 계면활성제의 HLB는 개략적으로 7에서 15의 범위 내에 있다. 일반적으로 실리콘계 계면활성제의 표면장력 값은 HLB에 의해서 우선적으로 영향을 받으며, HLB이 유사한 경우에는 분자량에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다[24]. 즉, 분자량이 작을수록 표면장력 값이 낮아지는 경향이 있으며, 이는 분자량이 작을수록 계면에서의 충전(packaging)이 용이하여 더 많은 양이 계면에 존재할 수 있기 때문으로 설명되고 있다[24,29].

합성한 HM-TS-POE의 1, 3 또는 5 wt% 수용액에서의 표면장력 값을 Figure 7에 나타내었다. 각각의 HM-TS-POE의 표면장력 값은 수용액의 농도에 따라서 의미 있는 차이는 발견되지 않았으며 전체적으로 EO 함량이 높을수록 표면장력이 커지는 것으로 나타났으나, HM-TS-POE(6)와 HM-TS-POE(8)의 경우에는 거의 동일한 표면장력 값을 나타내었다. 이들 물질들은 전체적으로 HLB 값과 동시에 분자량도 같이 증가하므로 그 이유를 명확하게 설명하는 것은 어렵지만, HM-TS-POE(33)의 경우에는 중합도 33의 UPOE 그 자체의 표면장력 값(3 wt%의 수용액에서 43.8 dyne/cm)과 거의 유사한 값을 나타낸다는 점을 고려하면, HM-TS-POE(33)은 EO 함량이 84%로서 매우 높고 상대적으로 실리콘의 함량이 극히 적어서 실리콘의 특성이 전혀 발현되지 못한 것으로 판단된다. 또한 이런 경향은 HM-TS-POE(16)에서도 나타나는 것으로 사료된다. 즉, HM-TS를 사용할 경우에는 EO 함량 49%~57% (HLB은 10~11) 정도의 물질이 계면활성 특성의 저분자량 폴리 에테르 변성 실리콘으로서의 응용 가능성이 있는 것으로 판단된다.

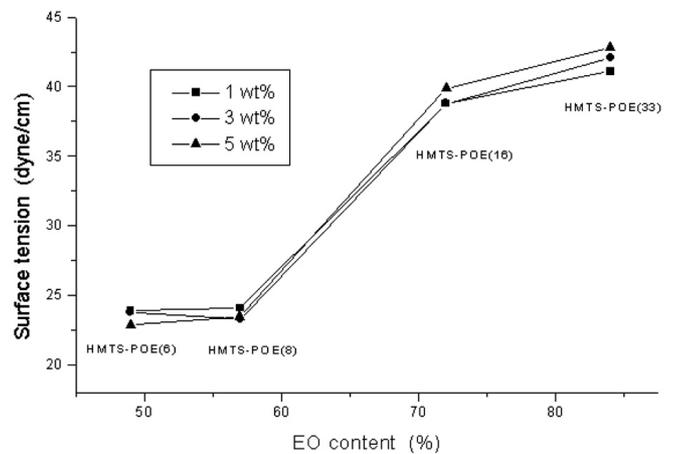


Figure 7. Surface tension of HM-TS-POEs in aqueous solution with a concentration of (■) 1 wt%, (●) 3 wt%, and (▲) 5 wt%.

## 4. 결 론

HM-TS와 UPOE의 수소규소화 반응에 있어서 두 반응물의 몰비 변화에 따른 반응성 및 생성물(HM-TS-POE)의 구조 차이를 해석하고, 또한 다양한 분자량의 UPOE를 사용하여 4종의 HM-TS-POE를 합성하여 표면장력을 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Speier 촉매의 존재 하에서 UPOE와 HM-TS의 수소규소화 반응에 의해서 HM-TS-POE를 합성할 수 있었으며, 두 반응물의 몰비 변화에 따른 생성물의 구조 차이를 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR을 통하여 확인하였다.
- 2) 일반적인 폴리 에테르 변성 실리콘에는 UPOE가 잔존함으로써, 장기 보관 시에는 변색 또는 냄새 등의 원인으로 작용하는 문제가 있으나, 본 연구에서는 UPOE를 과량의 HM-TS와 수소규소화 반응시킨 후 진공 건조 과정을 통하여 미반응 HM-TS를 제거함으로써 미반응 UPOE 및 HM-TS이 잔존하지 않는 HM-TS-POE를 합성할 수 있었다.
- 3) 상기와 동일한 방법에 의해서, 다양한 분자량의 UPOE와 HM-TS를 수소규소화 반응시켜 EO 함량에 차이가 나는 4종류의 HM-TS-POE를 합성하여 표면장력을 비교 분석한 결과, EO 함량 49~57% (HLB은 10~11) 정도의 물질이 계면활성 특성의 저분자량 폴리 에테르 변성 실리콘으로서의 응용 가능성이 있는 것으로 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부 공통핵심사업(Grant No. 10020466)의 연구비 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사 드립니다.

## 참고 문헌

1. B. Marciniac, J. Gulinski, W. Urbaniak, and Z. W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, ed. B. Marciniac, Pergamon, Oxford (1992).
2. D-w. Chung, J. P. Kim, D. H. Kim, and J. Y. Lim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 783 (2006).
3. R. M. Hill, *Specialist Surfactants*, ed. I. D. Robb, Blackie, London (1997).
4. A. Stirmer, C. Thunig, H. Hoffmann, and B. Gruening, *Tenside Surf. Det.*, **31**, 90 (1994).
5. R. M. Hill, M. He, H. T. Davis, and L. E. Scriven, *Langmuir.*, **10**, 1724 (1994).
6. R. M. Hill, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 255 (2002).
7. A. J. O'Lenick, *Allured's Cosmetics & Toiletries magazine*, **116**, 49 (2001).
8. F. De Charenteney, J. A. Osborn, and G. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 786 (1968).
9. M. D. Fryzuk, L. Rosenberg, and S. J. Retting, *Organometallics*, **15**, 2871 (1996).
10. B. Marciniac, P. Krzyzanowski, E. Walczuk-Gusciora, and W. Duczmal, *J. Mol. Catal., A*, **144**, 263 (1999).
11. S. Oi, A. Taira, Y. Honma, and Y. Inoue, *Org. Lett.*, **5**, 97 (2003).
12. J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, **17**, 407 (1979).
13. L. Sacarescu, R. Ardeleanu, G. Sacarescu, and M. Simionescu, *Eur. Polymer J.*, **40**, 57 (2004).
14. C. H. Lim, D. W. Kim, and S. T. Noh, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 526 (2003).
15. US Patent 3,220,972 (1965).
16. L. N. Lewis and C. A. Sumpter, *J. Mol. Catal. Chem.*, **104**, 293 (1996).
17. G. Cai and W. P. Weber, *Polymer*, **45**, 2941 (2004).
18. E. Louis, I. Jussofie, F. E. Kuhn, and W. A. Herrmann, *J. Org. Chem.*, **691**, 2031 (2006).
19. US Patent 2,632,013 (1953).
20. R. A. Benkeser, R. F. Cunico, S. Dunny, P. R. Jones, and P. G. Nerlekar, *J. Org. Chem.*, **32**, 2634 (1974).
21. L. N. Lewis, *Chem. Rev.*, **93**, 2693 (1993).
22. D-w. Chung and T. G. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 571 (2007).
23. R. Wagner, L. Richter, Y. Wu, J. Weimuller, J. Reiners, E. Hengge, A. Kliiwein, and K. Hassler, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 645 (1997).
24. S. C. Vick, *Soap/cosmetics/chemical specialties*, May, 36 (1984).
25. R. M. Hill, *Silicone Surfactants*, Marcel Dekker, Inc., New York (2000).
26. D-w. Chung and T. G. Kim, *J. Ind. Chem.*, **13**, 979 (2007).
27. M. L. Vadala, M. Rutnakornpituk, M. A. Zalich, T. G. St Pierre, and J. S. Riffle, *Polymer*, **45**, 7449 (2004).
28. R. C. Pasquali, M. P. Taurozzi, and C. Bregni, *Int. J. Pharm.*, (2007).
29. A. J. Sabia, *American dyestuff reporter*, May, 45 (1982).