



Synthesis and Characteristic of Polyurethane Modified Silicone

Kangseok Lee and Sang Eun Shim^{*,†}

R&D Center, NEO CHEMS Co. Ltd., 64 Chorokro 693 Beongil, Yanggammyeon, Hwaseongsi, Gyeonggido 445-933, Korea

^{*}Department of Chemistry & Chemical Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Namgu, Incheon 402-751, Korea

(Received August 18, 2015, Revised August 26, 2015, Accepted September 3, 2015)

Abstract: Polyurethane modified silicone (PUMS) was synthesized from various molecular weights of polydimethylsiloxane (PDMS 2000, PDMS 6000, PDMS 20000), polypropyleneglycol with molecular weight of 3000 g/mol (PPG 3000) and 2,4-toluenediisocyanate (TDI) under tin catalyst. Their structures were confirmed by the measurement of FT-IR and ¹H-NMR, and the thermal properties were studied from DSC and TGA. Glass transition temperature of PUMS exhibited exothermic peak at -63 ~ -69°C, and residual weight was 19~35% at 800°C.

Keywords: polyurethane modified silicone (PUMS), polydimethylsiloxane (PDMS), polypropyleneglycol (PPG), 2,4-toluenediisocyanate (TDI)

Introduction

실리콘(Silicone)은 무기성과 유기성을 겸비한 독특한 성질을 가지고 있는 재료로써 여러 형태로 응용되며, 각종 산업분야에서 일상 생활에 이르기까지 거의 모든 분야에서 고기능 재료로 위치를 점하고 있다. 실리콘은 여러 가지 특성 및 형상에 따라 제품 수는 수천 품목에 이르며, 품목의 증가 경향은 기술의 다양화와 고도화에 의해 고기능성 재료로서 고품질을 요구하고 있다. 실리콘은 규소를 포함하고 있는 고분자 뿐만 아니라 모든 규소화합물들을 총칭하며, 1896년 규소와 탄소의 결합을 갖는 분자에 대하여 Friedel과 Crafts가 “siloxane” 혹은 “silanol”이라고 처음 명명하였다.¹ 실리콘 고분자의 주사슬은 Si-O로 이루어진 실록산(siloxane) 구조로 구성되어 있으며, 다른 탄화수소 고분자와 근본적인 차이를 나타낸다. 실리콘 고분자의 실록산 구조는 탄화수소 고분자와 달리 강한 결합 에너지를 가지며, 결합각이 크고 길기 때문에 유연성이 매우 크다.²⁻⁴ 또한 실리콘 고분자는 여러 종류의 유기 관능기를 치환하는 것이 용이하기 때문에 치환된 유기 관능기에 따라 다양한 특성을 부여할 수 있다. 실리콘 고분자의 분자적 고유 특성은 최종 실리콘 화합물에 동일한 고유 특성을 부여하게 된다.^{5,6} 이러한 실리콘 고무는 50여 년 동안 지속적이며, 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 실리콘 고무의 고유한 특성은 기술혁신의 높은 가능성을 지니고 있기 때문에 다른 탄성 중합체들과 비교해서 평균 이상의 성장을 이룩하였다. 공업 제품으로서의 실리콘은 1960년대 전반에 실리콘

레진, 오일을 비롯하여 실리콘 고무로서 미라블형 실리콘 고무와 액상 실리콘 고무에 이르기까지 실리콘의 기본 제품이 개발 되었다.^{7,8}

실리콘 화합물은 본질적으로 비결정성이고 온도 변화에 따른 물성의 변화가 작기 때문에 고분자 중에서 내열성과 내한성이 우수하며, 저온에서 고온까지 전기 절연성, 체적 저항율, 절연 파괴강도 등 우수한 전기적 특성을 나타낸다. 실리콘 화합물은 고분자의 골격에 불포화 결합을 함유하며 또한 실록산 결합의 특이성으로 일반 유기 고분자와 비교하여 산소, 오존, 자외선에 대부분 안전성이 우수하고 내후성이 매우 양호하며, 내유성, 내약품성은 일반 유기 고분자에 대하여 비교적 우수한 내성을 나타낸다.⁹⁻¹¹ 이와 같이 실리콘 화합물은 기계적 특성이 비교적 약한 것 외에 고무로서 요구되는 특성이 우수하고 시공 및 가공이 용이하므로 의료, 전기·전자, 자동차, 사무용기기, 항공, 우주사업, 건축, 토목 등의 다양한 산업에 광범위하게 사용되었다.¹²⁻¹⁵ 실리콘은 실리콘 사슬 사이에 매우 약한 분자간 힘을 나타내기 때문에 표면장력이 다른 액체에 비해 매우 낮으며, 내한성이 우수하다. 또한 실리콘은 자유 체적이 매우 커서 느슨하게 쌓여있는 구조를 가지게 되어 기체 투과성이 크고, 표면의 발수성이 크다. 이것은 실리콘의 표면장력이 낮기 때문이다. 또한 실리콘은 UV 및 오존 저항성이 우수할 뿐만 아니라 절연 및 생체 적합성도 우수하다. 반면 기계적 강도, 내마모성, 산/알칼리 안정성, Oil/Solvent 안정성, 가스 투과성 등이 단점이라 할 수 있다.

최근에는 실리콘의 장점과 유기 고분자의 장점이 복합된 새로운 변형 형태의 고기능성 고분자 개발이 활발히 연구되고 있으며 현재 많은 분야에서 이용되고 있다. 현재 응용되고 있

[†]Corresponding author E-mail: seshim@inha.ac.kr

는 변성 형태의 기능성 고분자는 acryl 변성, 에폭시 변성, 우레탄 변성, 이미드 변성 등이 있으며 이들을 총칭하여 변성 실리콘이라 한다.¹⁶⁻¹⁹ 이러한 변성 실리콘은 주로 coating 분야 및 전기·전자 재료 분야에 적용되고 있으며 이러한 기능성 고분자는 분자 내 siloxane 구조와 일반적인 유기 구조를 동시에 가지고 있으므로 양자간의 단점을 보완함으로써 수지에 새로운 특성을 부여할 수 있고 첨가제로써 사용하여 다른 고분자의 물성을 향상시킬 수 있는 등 여러 가지 장점을 살릴 수 있다. 변성 실리콘은 단순히 일반 유기 고분자와의 혼합에서부터 공중합 또는 유기 수지의 말단에 반응성 실란을 도입하는 방법까지 다양하다.²⁰⁻²³ 실리콘은 열안정성, UV 안정성, 산화안정성 및 내용제성이 우수한 특성을 지니고 있으므로 폴리우레탄과의 변성을 통하여 여러 재료로 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 다양한 분자량의 polydimethylsiloxane (PDMS)와 polypropyleneglycol (PPG)을 2,4-toluenediisocyanate (TDI)와 반응시켜 폴리우레탄 변성 실리콘 (PUMS)을 제조하였다. 제조된 PUMS의 여러 가지 특성을 FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA, GPC 등을 통하여 측정하였다.

Experimental

점도에 의한 분자량이 서로 다른 양쪽 말단기에 -OH group이 있는 poly(dimethylsiloxane) (PDMS)는 사용하기 전에 감압(1~2 mmHg)하 45°C에서 4시간 동안 건조 및 탈포한 후, 진공 오븐에 보관하여 사용하였다. Polyol인 polypropyleneglycol (PPG)도 위와 같은 방법으로 탈수 및 건조시켜 사용하였으며, diisocyanate인 2,4-toluenediisocyanate (TDI)는 순도 95% 이상인 제품을 사용하였다. 또한 용매로써 사용한 tetrahydrofuran (THF)과 헥산(n-hexane)은 molecular sieve를 담아 무수물의 상태로 사용하였다. 가스는 초순도의 질소 가스를 사용하였으며, 촉매로는 di-n-butyltin dilaurate (T-12)를 사용하였다.

냉각기, 교반기, 및 초순도 N₂ 가스 주입 시스템을 갖춘 500 ml의 4구 반응기를 60°C로 일정하게 유지한다. 시약내의 수분을 제거하기 위해 45°C의 진공오븐에서 12시간 동안 방치한 polydimethylsiloxane (PDMS) 및 polypropylene glycol (PPG)를 잘 건조된 깔때기를 이용하여 반응기 안에 용매 헥산 200 ml와 함께 넣고 충분히 혼합한다. 촉매인 T-12와 2,4-toluene diisocyanate (TDI)를 가하여 8시간 동안 반응을 진행한다. 합성 후 백색의 점성이 강한 polyurethane modified silicone (PUMS)을 합성하였다. PDMS와 PPG의 양쪽 말단기의 -OH group은 모두 2,4-toluenediisocyanate (TDI)의 -NCO group과 결합하여 urethane을 형성하여 선형 고분자를 합성하게 된다.

합성의 확인은 FT-IR 및 ¹H-NMR을 이용하였으며 FT-IR 분광분석은 아세톤에 10 wt%로 희석하여 ZnSe window를 사용하여 4000~400 cm⁻¹ 범위 내에서 24회 측정하여 -NCO기의 투광도를 측정하였다. 이때 반응물은 1시간 간격으로 FT-IR

을 측정하여 2270~2260 cm⁻¹에서 TDI의 -NCO group의 피크가 소멸될 때까지 반응을 진행시킨다. 시료는 용매 없이 합성한 공중합체의 경우 별도의 전처리 없이 그대로 소량 취하여 사용하였으며, 용매를 사용하여 합성한 공중합체는 용매를 감압장치에서 제거한 다음 사용하였다. 200 MHz의 주파수를 가진 JEOL사(JNM-AL400형) ¹H-NMR System을 이용하여 분석하였으며, 이때 CDCl₃ 용매를 사용하여 공중합체의 -OH기의 흡수피크를 관찰하였으며, 화학적 이동은 tetramethylsilane을 기준으로 하여 ppm 단위로 기록하였다.

합성된 고분자의 분자량 측정을 위한 gel permeation chromatography (GPC) 측정은 250 펌프가 부착된 Waters사의 GPC와 LC300 굴절법 검출기를 사용하였다. 시료를 진공건조기로 충분히 건조시킨 다음, 농도 1.0 wt%의 시료를 4개 컬럼을 연결하여 사용하였으며, 25°C에서 합성된 공중합체 4 mg을 취하여 녹인 후 용매인 THF의 유속을 1.0 ml/min로 하여 측정하였다. 분자량 측정은 표준물질로 폴리스티렌을 이용하였으며, 유속은 1.0 ml/min으로 하였다.

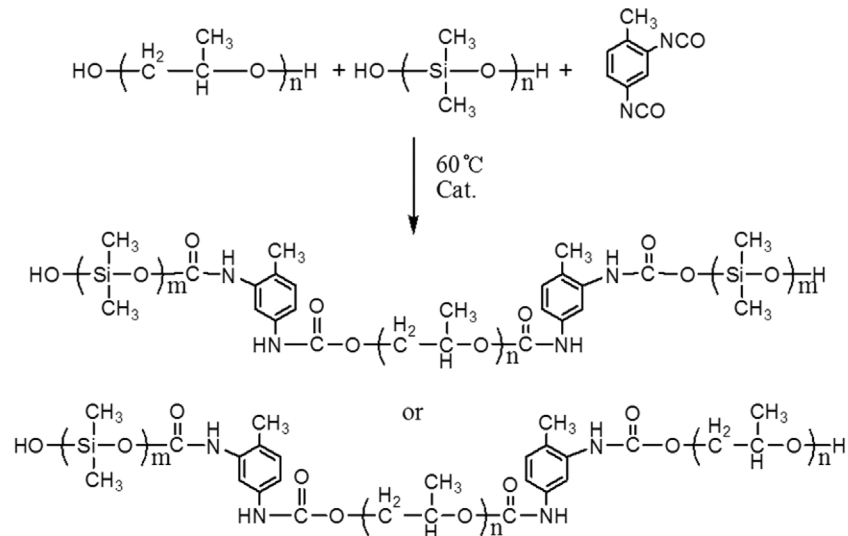
합성된 PUMS의 유리전이 온도(T_g) 및 용융온도(T_m)를 측정을 위하여 differential scanning calorimetry (DSC) 측정은 Perkin-Elmer 6 Series 모델을 이용하였으며 데이터 처리 DSC 소프트웨어 버전을 이용하여 측정하였다. 질소를 이용한 정화속도는 34 ml/min으로 조정하고, 온도 증가속도는 10°C/min으로 하여 -100~150°C 범위 내에서 PUMS의 유리전이 온도(T_g) 및 결정 용융온도(T_m)를 측정하였다.

열분석(TGA) 측정은 Perkin-Elmer 6 Series TGA를 이용하여 수행하였고, 질소를 이용한 정화속도 50~60 ml/min으로 하였고 10°C/min만큼 열을 증가시켜 실온에서 최대 800°C까지 올려 측정하였다.

Results and Discussion

분자량이 다른 PDMS와 PPG 3000을 n-hexane 용제상에서 주석촉매를 이용하여 TDI로 합성된 PUMS의 화학 반응식을 Scheme 1에 나타내었다. PUMS 제조를 위하여 사용된 반응물 중 대표적으로 분자량 6000 g/mol인 PDMS 6000과 분자량이 3000 g/mol인 PPG 3000의 구조를 확인하기 위하여 ¹H-NMR을 측정하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보면 PDMS 6000의 경우 0.5 ppm 부근에서 Si 원소로부터 메틸기(-CH₃)에 기인한 강한 양성자 흡수 피이크, 2.2 ppm 부근에서는 수산기(-OH)에 기인한 양성자 흡수 피이크가 각각 나타났으며, PPG 3000의 경우에는 1.15 ppm 부근에서 탄소원소로부터 메틸기(-CH₃)에 기인된 양성자 흡수 피이크가 강하게 나타나고 있으며 수산기(-OH)에 기인한 양성자 흡수 피이크는 1.85 ppm 부근에서 약하게 나타남을 볼 수 있다.

제조된 PUMS의 합성 확인을 위하여 FT-IR과 ¹H-NMR을



Scheme 1. The reaction mechanism of polyurethane modified silicone (PUMS).

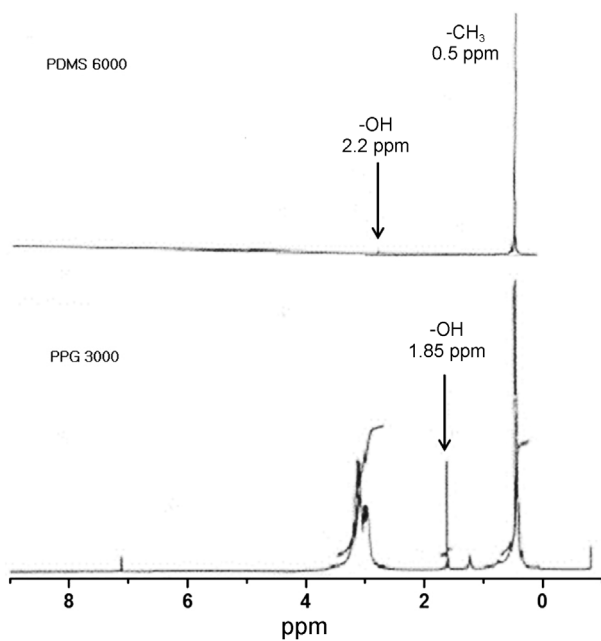


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of pure PDMS 6000 and PPG 3000.

측정하고 그 결과를 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. Figure 2에서 보면 2.1 ppm 부근에서 수산기(-OH)에 기인하여 나타나는 양성자 흡수 피크가 반응시간이 12시간에서 24시간으로 경과함에 따라 흡수 피크의 세기가 점점 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 반응이 진행되는 동안 수산기(-OH)과 이소시아네이트기(-NCO) 간에 반응에 의해 우레탄 결합을 하여 PUMS가 합성되기 때문에 시간이 경과할수록 수산기가 줄어들기 때문에 나타나는 결과이다. FT-IR을 이용하여 반응시간에 따른 이소시아네이트기(-NCO)의 흡수 피크 변화를 나타낸 Figure 3에서 보는 바와 같이 반응시간이 경과함



Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of PUMS depending on reaction time (a) 12 hrs, (b) 18 hrs, and (c) 24 hrs.

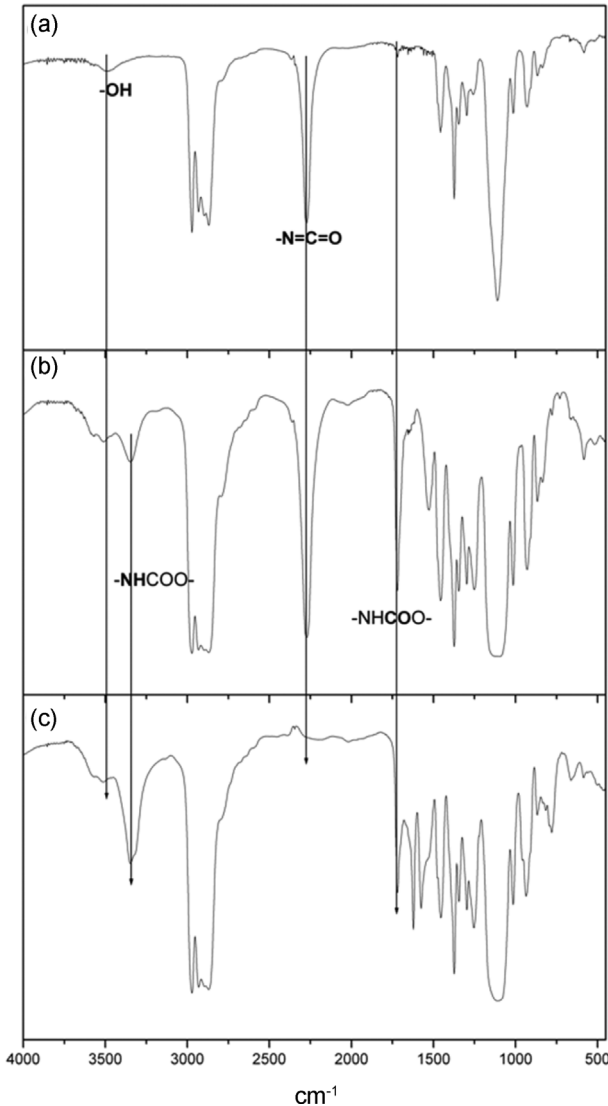


Figure 3. FT-IR spectra of PUMS depending on reaction time, (a) 2 h, (b) 5 h, (c) 24 h.

에 따라 이소시아네이트기의 특성 피크를 나타내는 2273 ~ 2263 cm^{-1} 부근의 흡수 피크의 크기가 감소하고 있음을 확인할 수 있었으며, 수산기(-OH)의 특성 피크를 나타내는 3500 cm^{-1} 부근의 흡수 피크 또한 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 우레탄기(-NHCOO-)의 아민기(-NH) 특성 피크를 나타내는 3300 cm^{-1} 부근의 흡수 피크와 우레탄의 카르복실기(-COO) 특성 피크를 나타내는 1700 cm^{-1} 부근의 흡수 피크가 반응시간이 경과 함에 따라 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 Figure 2와 Figure 3의 결과로 볼 때 합성시간이 진행됨에 따라 성공적으로 PUMS의 합성이 진행되고 있음을 확인할 수 있다.

각각의 샘플에 대한 합성조건을 Table 1에 나타내었으며, 합성된 PUMS는 모두 polyol:diisocyanate의 반응 몰비를 20:1로 반응하였으며, PUMS-1에서 PUMS-4는 polyol을 PDMS

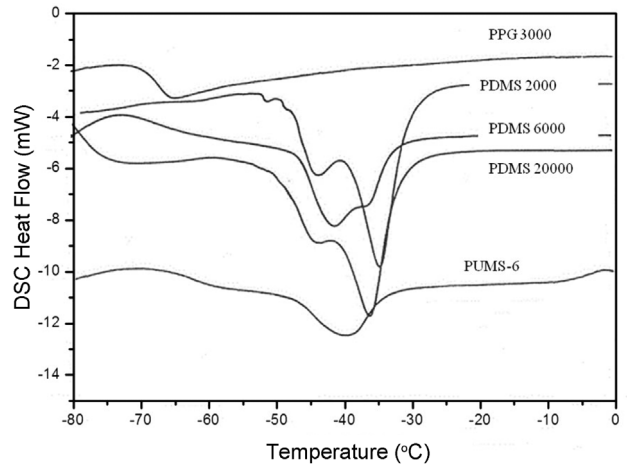


Figure 4. The comparison DSC spectra of starting materials and PUMS-6.

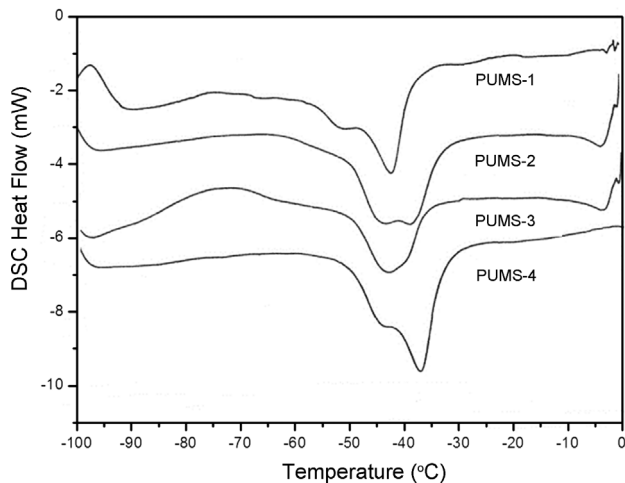
2000과 PPG 3000을 1:1, 1.3:1, 1.6:1, 그리고 2:1의 몰비로 배합하여 반응한 샘플이다. PUMS-5에서 PUMS-8 그리고 PUMS-9에서 PUMS-12는 각각 polyol을 PDMS 6000과 PPG 3000 그리고 PDMS 20000과 PPG 3000을 동일한 몰비로 배합 합성하여 얻어진 샘플들이다. PDMS와 PPG 3000의 배합 몰비에서 1:1, 1.3:1, 1.6:1, 그리고 2:1로 PDMS의 함량이 증가하면 합성된 샘플은 대부분 백색으로 불투명하며, 점성이 높고 액체상인 물질이었으며 PDMS의 분자량이 PDMS 2000, PDMS 6000, 그리고 PDMS 20000으로 증가함에 따라 고체상을 갖는 샘플도 얻어졌다. 유연성 면에서는 PDMS의 분자량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 경향이 나타나는데 이는 소프트 세그먼트가 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

반응물질들과 합성된 PUMS-6의 열적 특성을 비교하기 위하여 DSC로 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4를 보면 사용된 PDMS들의 유리전이온도(T_g)는 관찰 온도 범위 내(-100 ~ 150°C)에서는 관찰되지 않았으며, PDMS 2000, PDMS 6000, 그리고 PDMS 20000의 용점(T_m)은 거의 비슷한 온도범위에서 두 개의 피크가 나타났다. 이는 사용된 PDMS들의 결정화도가 높고 불균일하게 분포하고 있음으로 발생하는 현상으로 생각된다. 그리고 PPG 3000의 경우는 T_g 가 -78°C 부근에서 나타났으나, T_m 은 전혀 나타나지 않았다. 그림에서 보면 PDMS 6000과 PPG 3000의 혼합 polyol로 합성된 PUMS-6은 반응물질인 PDMS 2000, PDMS 6000, PDMS 20000, 그리고 PPG 3000과 전혀 다른 열적 특성을 나타내고 있으므로 합성된 PUMS-6은 반응물질들과 성상이 다른 물질이며 반응이 진행되는 동안에 전혀 다른 고분자로 생성되고 있음을 확인할 수 있었다.

PDMS 2000과 PPG 3000의 배합 몰비를 변화하며 합성한 PUMS-1(1:1), PUMS-2(1.3:1), PUMS-3(1.6:1), 그리고 PUMS-4(2:1)에 대한 열적 특성을 비교하기 위하여 DSC로 측정된 결

Table 1. Typical Formula Used for the Synthesis of PUMS

Sample Name	PDMS (mol)	PPG3000 (mol)	TDI (mol)	n-Hexane (g)	Temp. (°C)
PUMS-1	PDMS 2000	0.009	0.009		
PUMS-2	PDMS 2000	0.010	0.008		
PUMS-3	PDMS 2000	0.011	0.007		
PUMS-4	PDMS 2000	0.012	0.006		
PUMS-5	PDMS 6000	0.009	0.009		
PUMS-6	PDMS 6000	0.010	0.008		
PUMS-7	PDMS 6000	0.011	0.007	200	50
PUMS-8	PDMS 6000	0.012	0.006		
PUMS-9	PDMS 20000	0.0045	0.0045		
PUMS-10	PDMS 20000	0.0050	0.0040		
PUMS-11	PDMS 20000	0.0055	0.0035		
PUMS-12	PDMS 20000	0.0060	0.0030		

**Figure 5.** DSC thermograms of PUMS obtained in the reaction of PDMS 2000 and PPG 3000.

과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보면 PDMS 2000와 PPG 3000의 배합 몰비가 1:1인 PUMS-1의 T_g 는 -63.8°C , 배합 몰비가 1.3:1인 PUMS-2는 -66.2°C 그리고 1.6:1과 2:1인 PUMS-3과 PUMS-4는 각각 -67.4°C 와 -69.5°C 에서 확인됨으로 PDMS의 함량이 증가함에 따라 규칙적이지는 않지만 T_g 가 낮아지고 있음을 확인할 수 있었으며, 또한 결정성에 대한 T_m 의 변화는 거의 없었으나 두 종류의 결정이 존재함을 확인할 수 있었다. 이것은 샘플들 내에 결정성의 정도가 서로 다른 두 부분이 존재하고 있음을 의미하는 것으로 생각된다. 그리고 PDMS 6000과 PPG 3000 그리고 PDMS 20000과 PPG 3000의 배합 몰비를 변화하며 합성한 샘플 PUMS-4 ~ PUMS-12에 대한 열적 특성을 비교하기 위하여 DSC로 측정된 T_g 와 T_m 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2를 보면 PDMS 6000과 PPG 3000으로 합성한 PUMS는 PDMS의 배합 몰비가 증가함에 따라 규칙적이지는 않지만 T_g 가 내려가는 것을 확인

Table 2. Characteristics of synthesized PUMS

Sample Name	T_g (°C)	T_m (°C)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	50% weight loss Temp. (°C)	Residue (%)
PUMS-1	-63.79	-43.10	11607	28265	358	19.1
PUMS-2	-66.22	-42.46	11225	25460	404	21.5
PUMS-3	-67.37	-44.64	12003	29012	463	24.2
PUMS-4	-69.54	-46.18	11765	28994	468	28.0
PUMS-5	-66.23	-45.57	11164	39853	423	18.9
PUMS-6	-68.25	-47.70	12767	42833	413	25.6
PUMS-7	-69.25	-45.51	13210	55850	463	28.9
PUMS-8	-69.55	-45.32	14524	68925	481	30.1
PUMS-9	-68.25	-43.10	13520	46281	457	34.6
PUMS-10	-67.43	-45.72	17940	85362	465	35.2
PUMS-11	-69.12	-44.65	12095	68707	486	33.4
PUMS-12	-66.49	-43.48	20698	111520	491	34.9

Table 3. Thermal Characteristics of Synthesized PUMS

Sample Name	10% weight loss Temp. (°C)	50% weight loss Temp. (°C)	Residue (%)
PUMS-1	273	358	19.1
PUMS-2	290	404	21.5
PUMS-3	312	463	24.2
PUMS-4	290	468	28.0
PUMS-5	320	423	18.9
PUMS-6	317	413	25.6
PUMS-7	325	463	28.9
PUMS-8	336	481	30.1
PUMS-9	295	457	34.6
PUMS-10	289	465	35.2
PUMS-11	340	486	33.4
PUMS-12	342	491	34.9

할 수 있었으며 결정성에 대한 T_m 의 변화는 PDMS 2000과 PPG 3000의 배합 몰비를 변화하며 합성한 샘플과 동일하게 변화가 없었다. 그리고 PDMS 20000과 PPG 3000으로 합성한 PUMS는 PDMS의 배합 몰비가 증가함에 따라 T_g 의 변화가 일정하지 않았다. 이는 합성된 샘플 중에 파우더상으로 합성된 샘플에 의한 원인으로 생각된다. 그리고 결정성에 대한 T_m 의 변화는 다른 분자량의 PDMS로 합성된 샘플들과 동일하게 특별한 변화가 없었다.

합성된 PUMS의 분자량 측정을 위하여 GPC를 측정하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 PDMS 2000과 PPG 3000의 배합 몰비를 변화하며 합성한 PUMS의 수평균분자량은 11000~12000 g/mol이며, 질량평균분자량은 25000~29000 g/mol로 측정되었다. 그리고 PDMS 6000과 PPG 3000의 배합 몰비를 변화하며 합성한 PUMS의 수평균분자량은 11000~14000 g/mol이며, 질량평균분자량은 39000~68000 g/mol로 측정되었으며, PDMS 20000과 PPG 3000의 배합 몰비를 변화하며 합성한 PUMS의 수평균분자량은 13000~20000 g/mol이며, 질량평균분자량은 46000~110000 g/mol로 측정되었다. 배합 몰비의 변화에 대한 수평균 또는 질량평균 분자량의 변화는 일정하지 않았으며 PDMS의 분자량에 따른 변화 또한 일정하지 않았다. 대체적으로 PDMS의 분자량이 증가함에 따라 합성된 PUMS의 분자량 변화 폭이 상당히 컸으며, PDMS 2000에 의해 합성된 PUMS(PUMS-1 ~ PUMS-4)의 분자량 변화폭이 PDMS 6000과 PDMS 20000에 의해 합성된 PUMS(PUMS-5 ~ PUMS-12)의 분자량 변화 폭 보다 좁음을 확인할 수 있었다. 이는 PDMS 2000이 다른 분자량의 PDMS 보다 안정적으로 합성이 이루어져 생긴 현상이라 생각된다.

합성된 PUMS의 열적 안정도 및 잔류물의 함량을 TGA를 통하여 측정한 결과를 Table 3에 나타냈다. Table 3에서 보면 PDMS 2000과 PPG 3000의 배합 몰비를 변화하며 합성한

PUMS의 50% 무게손실에 대한 온도변화는 배합 몰비가 증가할수록 358°C에서 468°C로 증가하고 있으며, 잔류물 또한 19.1%에서 28.0%로 증가하고 있다. 그리고 PDMS의 분자량이 PDMS 2000에서 PDMS 20000으로 증가하면서 50% 무게손실에 대한 온도변화는 358°C에서 457°C로 증가하고 있으며, 잔류물 또한 19.1%에서 34.6%로 증가하고 있다. 이와 같은 결과는 PDMS의 함량이 증가할수록 고분자의 결정화도가 높아 연소에 의해 SiO_2 를 생성하는데 더 많은 열에너지가 필요하기 때문으로 생각된다. PDMS의 배합 몰비가 증가할수록 50% 무게손실에 대한 온도변화가 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 따라서 PDMS의 배합 몰비가 증가할수록 열적 안정도가 증가함을 알 수 있다. PDMS의 배합 몰비가 증가할수록 잔류물의 함량이 증가하는 사실로부터 높은 온도에서의 열 저항성이 증가하여 연소가 잘 되지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이것은 고분자의 결정화도가 증가하면 연소시키는데 더 많은 에너지를 필요로 하며 그에 상응하는 온도도 그만큼 증가하기 때문으로 생각된다.

Conclusion

합성된 PUMS들은 거의 대부분 흰색으로 투명성이 없고 점도가 큰 액체상의 물질을 얻었으나 PDMS 20000의 PUMS는 중량평균분자량이 높기 때문에 고체상을 지닌 물질도 얻어졌다. 합성된 PUMS들에 대한 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 측정에서 반응시간이 경과될수록 각각 -OH기와 -NCO기의 흡수피크 세기가 점차적으로 감소하는 것으로 보아 합성이 진행되고 있음을 알 수 있었으며, 약 48시간이 경과되면 모든 반응이 완료되었다. DSC 측정결과 소프트 세그먼트가 많은 PDMS의 함량을 계속해서 일정한 비율로 증가시켰을 때 PUMS들의 T_g 가 크게 차이를 나타낸 반면 T_m 는 큰 차이를 나타내지 않은 것으로 나타났다. 그러나 결정화도에 있어서는 PDMS의 분자량이 커짐에 따라 열에너지의 흡수가 크게 증가했음을 알 수 있었으며, 딱딱한 세그먼트에 많은 영향을 주는 T_g 및 T_m 은 전혀 나타나지 않았다. PUMS들을 TGA 열 분석기를 이용하여 열 분석하여 열적 안정도 및 측정 후 잔류물의 함량에 대한 결과를 관찰해 본 결과 PDMS의 함량이 많아질수록 증가하는 경향을 보여주고 있음을 확인할 수 있었으며, 약 350°C에서도 견딜 수 있는 고분자들이 많이 분포되어 있는 것으로 확인되어 열에 대한 저항성이 매우 큰 것으로 나타났다. 합성된 공중합체 PUMS의 점도는 PDMS의 함량과 구조에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었으며 PDMS의 함량이 증가함에 따라 점도는 증가함을 확인할 수 있었다.

References

1. J. C. Caprino and R. F. Macander, *Rubber Technology*, 3rd Ed.,

1. M. Morton, Editor, Van Nostrand Reinhold, New York, Ch. 13 (1987).
2. E. L. Warrick, "Silicone Rubber-a perspective", *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 909 (1976).
3. F. M. Lewis, "The Science and Technology of Silicone Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 1222 (1962).
4. W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, 2nd Ed., Academic Press, New York, p. 305 (1968).
5. K. E. Polmanteer, "Current Perspectives on Silicone Rubber Technology", *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 1051 (1981).
6. K. E. Polmanteer, "Silicone Rubber, Its Development and Technological Progress", *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 470 (1988).
7. Hans R. Kricheldorf, *Silicone in Polymer Synthesis*. Springer, Berlin and Heidelberg (1996).
8. K. E. Polmanteer, *Handbook of Elastomers: New Developments and Technology*, A. K. Bhowmick, and H. L. Stephens, Eds., Marcel Dekker, New York, U.S.A., p. 551 (1988).
9. I. Skeist, *Handbook of Adhesives*, 3rd Ed, Van Nostrand Reinhold, New York, p. 522, (1989).
10. T. Gunji, Y. Iizuka, K. Arimitsu, and Y. Abe, "Preparation and Properties of Alkoxy(methyl)silsesquioxanes as Coating Agents", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **42**, 3676 (2004).
11. S. T. Lin and S. K. Huang, "Synthesis and Impact Properties of Siloxane-DGEBA Epoxy Copolymers", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **34**, 1907 (1996).
12. Stephan Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, Walter de Gruyter, Berlin (1986).
13. R. R. Mcgregor, *Silicones and Their Uses*. McGraw-Hill, New York (1954).
14. Y. Leterrier, J. Andersons, Y. Pitton, and J. A. E. Manson, "Adhesion of Silicone Oxide Layers on Poly(ethylene terephthalate). II: Effect of Coating Thickness on Adhesive and Cohesive Strengths", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **35**, 1463 (1997).
15. Y. Qi, X. Meng, J. Yang, Z. Zeng, and Y. Chen, "Synthesis and Properties of Ultraviolet/Moisture Dual-Curable Polysiloxane Acrylates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 846 (2005).
16. General Electric Company, *Polysiloxaneimides and their production*, U. S. Patent 3,325,450 (1967).
17. A. Noshay and J. E. McGrath, *Block Copolymer*, Academic Press, New York (1977).
18. V. H. Kuckertz, "Siloxanmodifizierte polypyromellitimide", *Makromol. Chem.*, **98**, 101 (1966).
19. S. Maudgal and S. Clair, "Preparation and characterization of siloxane-containing thermoplastic polyimides", *J. Adhesion and Adhesives*, **4**, 87 (1984).
20. M. Itoh, K. Iwata, J. Ishikawa, and Y. Takenaka, "A heat-resistant silicon-based polymer", *Adv. Mater.*, **9**, 1187 (1997).
21. I. Yilgor, J. E. McGrath, J. S. Riffle, and L. L. Wickes, "Siloxane-Urea Segmented Copolymers: I. Synthesis and Characterization of Model Polymers from MDI and α,ω -bis(amino-propyl) poly(dimethyl-siloxane)", *Polym. Bull.*, **8**, 535 (1982).
22. G. Koßmehl, W. Neumaun, and H. Schäfer, "Polymeric and Oligomeric Dimethylsiloxanes with Alcoholic Groups and Their Conversions into Polymers with Dimethylsiloxane and Urethane Moieties", *Makromol. Chem.*, **187**, 1381 (1986).
23. J. P. Pascault and Y. Camberein, "Quantitative Determination of the Phase Segregation Degree in a Poly(dimethyl siloxane)-based Urethane", *Polym. Commun.*, **27**, 230 (1986).