

## 공업용 물유리를 이용한 폴리실록산의 합성

강용식 · 김원덕\*

중앙대학교 공과대학 화학공학과  
\*삼척산업대학 재료공학과

(1991년 8월 21일 접수, 1992년 5월 4일 채택)

## Synthesis of Polysiloxane from Industrial Water Glass

Young-Shik Kang and Won-Duck Kim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chung Ang University, Seoul, Korea*

*\*Department of Materials Engineering, Sam Chok National University*

(Received 21 August 1991; accepted 4 May 1992)

### 요 약

공업용 물유리를 황산으로서 silicic acid를 제조하고 제조된 silicic acid를 tetrahydrofuran(THF)으로 추출하여 trimethylchlorosilane(TMCS), dimethyldichlorosilane(DMDCS), dichloromethylsilane(DCMS), methyltrichlorosilane(MTCS)을 각각 반응시켜 생성된 4가지 합성물의 구조와 물성을 조사한 결과 TMCS에서는 선형의 trimethylchlorosilane이 DMDCS에서는 2차원의 dimethylpolysiloxane이 DCMS에서는 H계 2차원 methylpolysiloxane이 MTCS에서는 3차원 구조의 methylpolysiloxane이 합성되었으며 그리고 이 때 trimethylpolysiloxane은 THF나  $\text{CCl}_4$  등에 가용이나 dimethylpolysiloxane 혹은 H계 methylpolysiloxane은 난용, methylpolysiloxane은 불용이었다. 가용인 trimethylpolysiloxane의 분자량은 약 13,000이었으며 각 폴리머의 용점은 약  $150^\circ\text{C}$ , 분해온도 약  $400^\circ\text{C}$ 인 무정형 백색 과립상 polysiloxane이 합성됨을 알았다.

**Abstract**—The structure and characteristics of the silylates prepared from industrial water glass were studied. The structures of the silylates were apparently showed differences by the silylating agents: linear trimethylpolysiloxane was produced from trimethylchlorosilane, two-dimensional dimethylpolysiloxane from dimethyldichlorosilane, two-dimensional H-methylpolysiloxane from dichloromethylsilane, and finally three-dimensional methylpolysiloxane from methyltrichlorosilane. Trimethylpolysiloxane was soluble in tetrahydrofuran or tetrachlorocarbon, but dimethylpolysiloxane and H-methylpolysiloxane slightly soluble in these solvents, and methylpolysiloxane was not soluble. Each polymer, white amorphous granule has about 13,000 molecular weight, about melting point  $150^\circ\text{C}$ , and about  $400^\circ\text{C}$  decomposition temperature.

### 1. 서 론

유기실리콘은 내열성, 산화안정성, 내후성, 절연성, 내유성 등 우수한 물성을 나타내어 고무, 의료, 자동차, 전자소자, 원자력 등의 첨단재료로 각광을 받고 있다. 그러나 실리콘을 유기화하는데는 많은 공정과 에너지로 경제적인 장애가 많았다. 따라서 값이 싸고 풍부한 공

업용 물유리를 이용하여 직접 유기화를 시켜 합성한 유기실리콘 화합물인 실릴레이트의 구조와 물성을 밝히고자 한다.

### 2. 이 론

#### 2-1. 규소원자의 특성

규소원자는 탄소원자에 가장 가까운 제 4주족원소이며 여러 가지 배위수를 갖고 있다.

대부분의 안정한 유기규소 화합물은 4배위로 4면체 구조를 갖고 있으며 따라서 비대칭규소원자(asymmetric silicon)와 거울상이성질체(optical antipode)가 존재한다.

3배위 규소에는 실릴라디칼인  $R_3Si\cdot$ 가 있으며 이 실릴라디칼은 탄소가 평면 구조인데 반하여 피라미드 구조( $R-Si-R$ 의 각  $107^\circ$ )를 취하고 있다. 실리코늄이온은 질량분석기 중에서 기상으로 쉽게 발생하며 최근  $(Me_3Si)_3C-SiPhHI$ 의 메타노리시스는 해리기구(SN,  $-Si$ )로 진행되는 과정에서 관찰되고 있다.

2배위 실리콘에는 실릴렌(silylene)  $R_2Si:$ 이 있으며 카르벤(carbene)과 같이 극성결합에 속하며( $Y-Z + R_2Si: \rightarrow Y-SiR_2-Z$ ), 불포화 결합인  $C=C$ ,  $C \equiv C$  등에 부가반응을 주로 일으킨다.

그리고 공 3d 궤도의 하나 또는 둘을 결합하기 위하여 특정한 조건하에서 사용되는 5배위, 6배위[1, 2] 규소가 있으며 이 점에서는 탄소와는 달리 생물활성을 갖거나 신소재로서의 특성을 나타낸다.

규소와 주로 결합하는 원소사이의 결합 강도는 규소(원자가 전자  $3S^23P^2$ )는 탄소(원자가 전자  $2S^22P^2$ )에 비하여 공유결합 반경( $Si=1.17 \text{ \AA}$ ,  $C=0.77 \text{ \AA}$ )이 길어서 Si-H와 Si-C의 결합에너지는 C-H(99 Kcal/mol), C-C(83 Kcal/mol)의 것들보다 작으나, 전기적으로 양성(전기음성도  $Si=1.8$ ,  $C=2.5$  Pauling scale)이기 때문에 음성 원소들과의 결합에너지는 Si-O가 108 Kcal, Si-F가 135 Kcal로 C-O의 86 Kcal, C-F의 116 Kcal 보다도 크다. 따라서 유기실리온이 열적으로 안정한 것은 강한 실록산 결합(Si-O-Si)을 골격으로 하기 때문이다[3, 4].

또 유기규소 화합물이 음이온  $RO^-$ (R은 알킬기 또는 수소)나  $F^-$  등에 의하여 친핵성치환반응을 일으키기 쉬운 것은 결합 에너지가 크고 원자반경이 크며 5배위나 6배위의 중간체를 형성하기 쉬운 성질이기 때문인 것으로 생각된다[5].

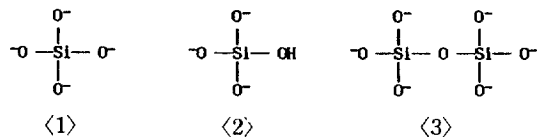
그리고 실리콘에 결합한  $\alpha$ 원자(탄소, 산소)상에는 음전하가 발생하는데 이러한 음전하는  $Me_3Si$ 와 같은 유기 실릴기(radical)에 의하여 안정화되기 쉽다.

## 2-2. 물유리의 조성과 특성

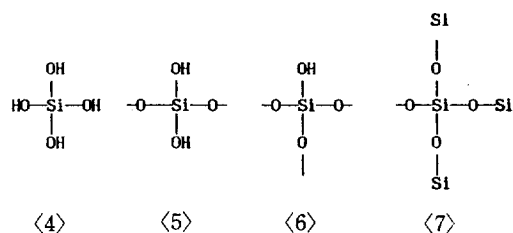
물유리는 보통 조성이  $M_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ 로 표시한다. 여기서 M은 알칼리 금속으로 Li, Na, K, Ru, Cs 등이 있으며, 이 외에도 4급 암모늄염기( $N^+R_4$ )가 알려져 있으며 실제로는  $Na(m=0.54-4)$ ,  $K(m=2-3.8)$ ,  $Li(m=3.5-7.5)$ ,  $NR_4(=1.2-30)$  등 그 물비가 폭넓게 존재한다.

그리고 물유리 중에는 여러 종류의 규산음이온이 포

함되어 있으며 Wiken과 Hoebbel이 페이퍼크로마토그래프로  $(SiO_4)^{4-}$ ,  $(Si_2O_7)^{6-}$ ,  $(Si_3O_9)^{6-}$ ,  $(Si_4O_{12})^{8-}$ ,  $(Si_6O_{18})^{12-}$  등이 존재한다고 밝혀 냈으며[6] Masmann은  $^{29}Si$ -NMR로서 물유리의 음이온을 조사하여 Si원자 주위의 결합의 종류는 <1>, <2>, <3> 세 종류가 있다고 제안하고 있다[7].



또 유기 실리콘 화합물을 표준 물질로 하여  $^{29}Si$ -NMR의 피크를 검토하여 그 Chemical shift  $\delta$  값이 모노규산인 <4>가  $-70.0 \sim -72.0$ , 말단부 <5>가  $-77.5 \sim -80.7$ , 분지부 <6>이  $-92.6 \sim -98.5$ , 가교부 <7>이  $-108$ 이라고 보고하고 있다[7].



Naumann과 Debye는  $SiO_2$ 와  $Na_2O$ 의 여러 가지 농도비의 용액을 광산란법에 의하여 분자량을 측정하여 그 물비가 0.48일 때 평균 분자량이 60, 1.01일 때 70, 2.03일 때 325, 3.9일 때 400이 된다고 하고 있다[8].

또 Brady 등은  $SiO_2 \cdot K_2O = 3.8$  용액을 사용하여 그 분자량이 2000이라고 밝혀냈고, Acker은 분자량 2000의 폴리규산의 겔화상태는  $3 \times 10^6$ 에 달한다고 하고 있다[9]. 그리고 Glasser 등도 물유리 용액과 헥사메틸디실록산  $(CH_3)_3Si \cdot OSi(CH_3)_3$ 와를 염산 및 이소프로필알콜 존재하에서 반응시켜 GPC로 분자량 분포와 그 반응기구를 추적하고 있다[10].

물유리의 중합에 관한 연구도 Alexander[11], Glasser[12] 등에 의하여 연구되고 있으며 겔화는 서서히 진행되는 것이라고 보고하고 있다.

또 Harris는  $(MeO)_4Si$ 의 가수분해로부터 생성한 모노머의 중합속도를  $^{29}Si$ -NMR로 조사하였으며[13] Flemming은 중화에 미치는 온도, 산, 알칼리 등에 대해[14] Hurd 등은 pH 9-10에서 중합의 활성화 에너지  $\Delta E$ 가 24 Kcal/mol이라고 보고하고[15] Penner는 pH 0.441-0.863에서 반응속도는  $H^+$  이온의 농도에 비례하고 pH 4.46에서는  $OH^-$  이온의 농도에 비례한다고 보고하고 있다[16].

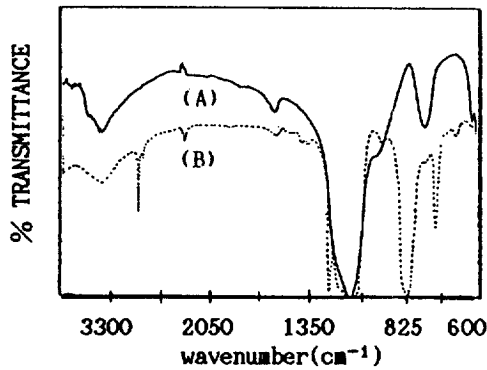


Fig. 1. Infrared spectra of (A): Silica gel from water glass, (B): Silylate from TMCS and silicic acid at 67°C for 10 hr(molar ratio of TMCS to  $\text{SiO}_2=1:1$ ).

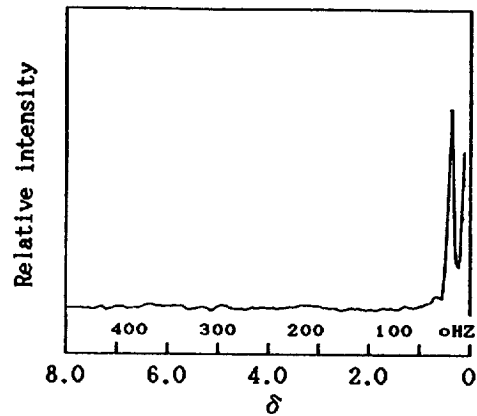


Fig. 2. H-NMR spectra of silylate prepared from TMCS and silicic acid at 67°C for 10 hr(molar ratio of TMCS to  $\text{SiO}_2=1:1$ ).

### 3. 실험

#### 3-1. Silylate의 $\text{SiO}_2$ 분석

Silylate의  $\text{SiO}_2$  분석은 시료 약 1g을 증발접시에 정취하고 여기에 분해제로서 황산암모늄과 질산암모늄 1:1 혼합물 3g과 농황산 20ml를 넣고 가열하여 농축시킨 다음 다량의 물로 침전시킨 후 여과하고 여사를 전기로에서 1000°C 이상 1시간 강열한 후  $\text{SiO}_2$ 를 정량했다.

#### 3-2. 실험장치 및 분석

합성한 silylate의 결합상태, 실릴화의 진행과정과 결합여부 등의 추적을 위하여 Perkin Elmer제 735-B형 IR과 Hitachi High resolution제 R-24 NMR로 실험을 하였고, 60 MHz Shimadzu high-speed LC-803 Gel permeation chromatography을 써서 분자량을 측정하고 또 결정형태를 조사하기 위하여 X-Ray diffractometer를, 그리고 열분해 온도, 흡발열반응, 열중량감소 등을 조사하기 위해 TG-DTA Thermal Analyzer를 사용하였다.

### 4. 결과 및 고찰

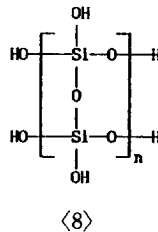
#### 4-1. Silylates의 구조 동정

##### 4-1-1. TMCS의 Silylate

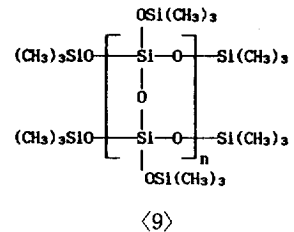
Silicic acid와 TMCS를 반응시킨 silylate를 IR에 전 스펙트라를 Fig. 1에  $^1\text{H-NMR}$ 에 전 스펙트라를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 1의 (A)는 silica gel의 건조물을 (B)는 silicic acid와 TMCS의 반응물비 1:1, 반응온도 67°C, 반응시간 20시간으로 합성한 silylate를 분석한 것이다.

Fig. 1에서 (A)는 파장 3400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 -OH의 구조

를 취하고 있는 것으로 보아 Masmann, Kohama Abe 등이 제시한 <8>의 실리카젤 구조이고, (B)는 파장 3400  $\text{cm}^{-1}$ 와 1090  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H와 Si-O-Si결합이 있고, 2950  $\text{cm}^{-1}$ 에서는 C-H결합이 1250  $\text{cm}^{-1}$ 와 885  $\text{cm}^{-1}$ 에서는 Si-CH<sub>3</sub>결합이 있다는 사실을 나타내고 있어 <9>인 trimethylsilylate의 구조를 취하고 있다고 추정된다.



<8>



<9>

그리고 Fig. 2는 reference로 TMS, solvent로  $\text{CHCl}_3$  (99.5%), range 10 ppm, pulse width 90°로 하여  $^1\text{H-NMR}$ 에 전 스펙트라이다.

Fig. 2에서 보듯이 chemical shift 0.5 ppm에서 CH-Si 결합의 단일 spectrum이 나타날 뿐 H흡수가 다중선으로 나타나지는 않는다.

반응물수에 따른 실릴화도를 추적하기 위하여 THF로 추출된 silicic acid와 TMCS과의 물비를 1:1(C), 1:3(D), 1:5(E)로 반응온도 67°C, 반응시간 10시간으로 하여 반응시킨 silylate를 진공펌프로 10시간 건조시켜 IR에 걸어 Fig. 3에 실었다.

Fig. 3에서 보듯이 TMCS의 물비를 1(C), 3(D), 5(E)로 증가시켜도 별다른 변화가 나타나지 않고 합성수율(g)이 증가하지 않는 것으로 보아  $\text{SiO}_2$ 와의 반응 물비는 1:1로도 합성이 가능함을 확인케 했다.

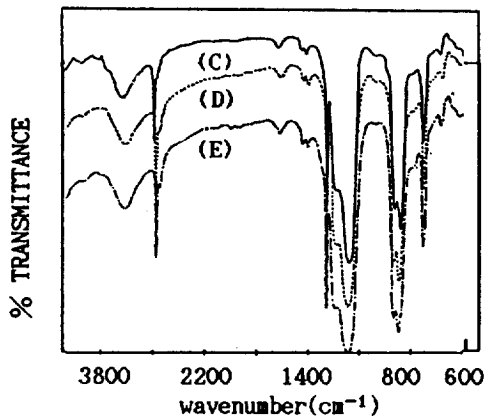


Fig. 3. Infrared spectra of silylate prepared from TMCS and silicic acid at 67°C for 10 hr [molar ratio of TMCS to  $\text{SiO}_2$  = 1:1(C), 1:3(D), 1:5(E)].

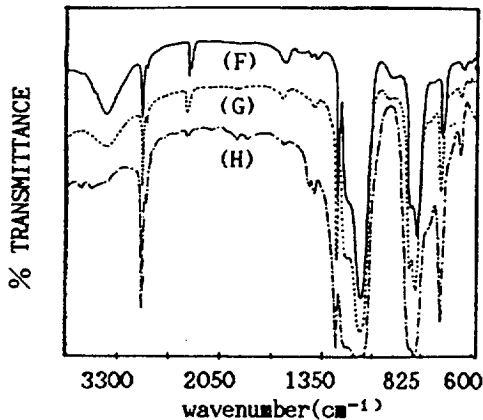


Fig. 4. Infrared spectra of silylate prepared from TMCS and silicic acid at 67°C for 30 min(F), 10 hr(G), and 80 hr(H) (molar ratio of TMCS to  $\text{SiO}_2$  = 1:1).

Fig. 4는 THF로 추출된  $\text{SiO}_2$ 와 TMCS의 반응 몰비를 1:3, 반응온도 67°C(비점) 그리고 반응시간을 30분(F), 10시간(G), 80시간(H)으로 변화시켜 가면서 합성한 silylate를 IR에 건 것이나 Fig. 4에서 시간이 지남에 따라 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$ 의 intensity가 줄고 있는 것으로 보아 OH가 Si-CH<sub>3</sub>로 치환되고 있음을 보여 주고 있다. 그러나 실제 수율(g)에는 별다른 변화가 없는 것으로 30분 이내에 반응은 거의 완결되는 것으로 생각된다.

따라서 silylate의 반응식은 (1)과 같이 나타낼 수 있으며 실릴화반응 때 반응 몰비 1:1 이하, 반응온도 20°C 이하, 반응시간 30분 이내의 조건에 따라 l, m, n이 적당한 비와 순서로 배열되며 주쇄말단의 4개의 H도

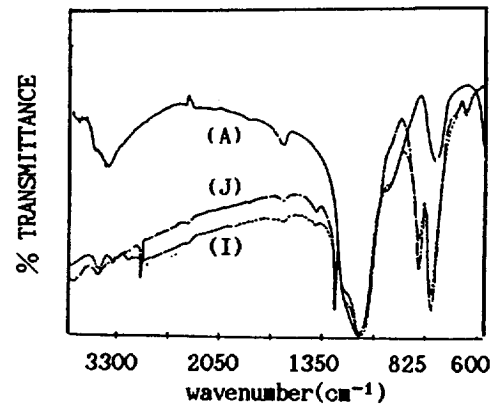
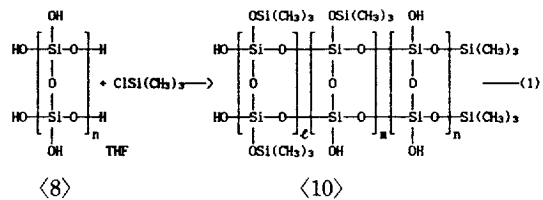


Fig. 5. Infrared spectra of silylate prepared from DMDCS and silicic acid at 67°C for 30 min(I), and 20 hr(J) (molar ratio of DMDCS/ $\text{SiO}_2$  = 1:1).

-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기로 치환된다고 생각된다. 즉 반응시간이 증가할수록, 반응온도가 높을수록, 반응 몰비가 증가할수록 l이 n보다 증가하게 되며 주쇄 말단기의 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수도 1에서 4가지로 증가하는 trimethylpolysiloxane인 것으로 고찰된다.



#### 4-1-2. DMDCS의 Silylate

DMDCS를 실릴화제로 사용했을 때의 실릴화도를 알아보기 위해 추출된 silicic acid와 DMDCS과의 반응몰비를 1:1, 반응시간 30분, 반응온도 20°C로 한 것(I)과 67°C로 실릴화 한 것(J)을 반응전의 silicic acid를 silica gel로 한 것(A)에 비교하여 Fig. 5에 나타 내었다.

Fig. 5에서 보듯이 (A)는 -OH의 넓은 피크가 3400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si의 강한 스펙트럼이 1090  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 바 silica gel의 기본구조를 나타내 주고 (I)와 (J)는 silica gel의 피크외에 -CH<sub>3</sub>의 신축진동이 2950  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-CH<sub>3</sub>의 결합이 885  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H 결합이 1250  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 polysiloxane의 골격구조를 취하는 silylate임을 동정할 수 있다.

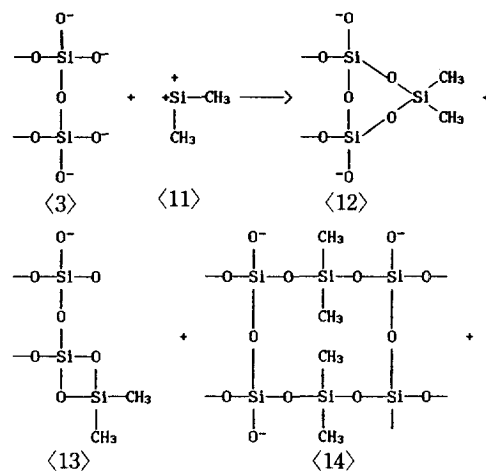
그리고 여기에서 합성된 dimethylpolysiloxane은 THF나 다른 용제에 난용이었다. 이러한 현상 즉 용제에 불용인 것은 THF에 추출된 silicic acid에 DMDCS의 두 개의 관능기가 반응하여 〈12〉, 〈13〉, 〈14〉, 〈15〉와 같은 망상 구조를 형성하는 가교제로서 작용하여 망상

**Table 1. Analysis of silicon dioxide in the silylates**

Silanes	Silane : Silicic acid (molar ratio)	Reaction temperature(°C)	Reaction time(hr)	Analysis of silylate	
				SiO <sub>2</sub>	Weight loss
Trimethylchloro- silane	1 : 1	20	0.5	78.8	20.2
			20	78.9	21.1
		120	0.5	76.8	23.2
			20	72.8	27.2
	5 : 1	20	0.5	75.8	24.2
			20	75.6	24.4
		120	0.5	72.5	27.5
			20	71.3	28.7
Dimethyldichloro- silane	1 : 1	20	0.5	85.7	14.3
			20	84.3	15.7
		120	0.5	84.8	15.2
			20	78.6	21.4
	5 : 1	20	0.5	76.7	33.3
			20	53.2	46.8
		120	0.5	49.8	50.2
			20	43.5	56.5
Dichloromethyl- silane	1 : 1	20	0.5	96.1	3.9
			20	92.0	8.0
		120	0.5	95.3	4.7
			20	83.2	16.8
	5 : 1	20	0.5	97.8	4.2
			20	94.6	5.4
		120	0.5	91.3	8.7
			20	82.7	17.3
Methyltrichloro- silane	1 : 1	20	0.5	78.8	21.2
			20	77.7	22.3
		120	0.5	76.2	28.8
			20	70.0	30.0
	5 : 1	20	0.5	82.8	17.2
			20	80.9	19.1
		120	0.5	63.3	36.7
			20	59.8	40.2

구조의 polysiloxane의 구조를 형성하고 있다는 것을 더욱 확실히 한다.

그리고 Table 1의 SiO<sub>2</sub>분석에서 TMCS를 실릴화제로 사용한 silylate보다 DMDCS를 실릴화제로 사용한 silylate에서 SiO<sub>2</sub>성분이 75%에서 85%로 증가하는 것을 보아도 망상 혹은 3차원 입체 polysiloxane의 구조를 취하고 있을 것이 더욱 확실하게 고찰된다. 이 때 작용하는 DCMS이 <12>나 <13>과 같이 스톱퍼로 작용하는 경우도 있으나 거의 <14>의 주쇄 <15>의 측쇄 가교제로 작용하며 특히 숫자상으로 훨씬 많은 음이온 (-)시트가 존재하는 측쇄로 인하여 <15>의 가교결합이 형성되는 것으로 고찰된다.



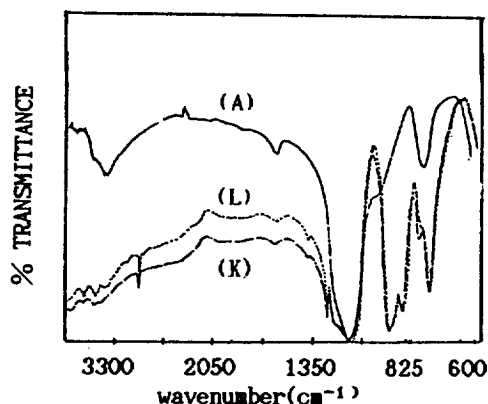
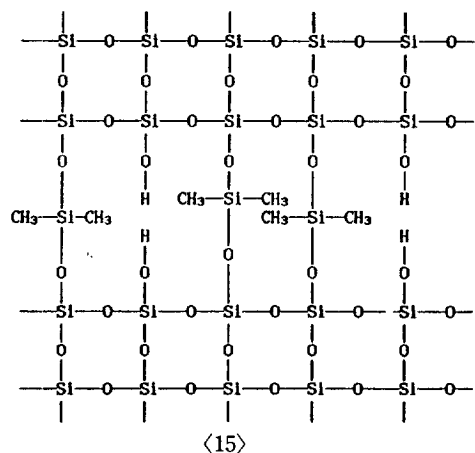


Fig. 6. Infrared spectra of silylate prepared from DCMS and silicic acid at 67°C for 30 min(K) and 20 hr(L) (molar ratio of DCMS/SiO<sub>2</sub> = 1 : 1).



#### 4-1-3. DCMS의 Silylate

DCMS을 실릴화제로 사용한 silylate는 그 구조가 siloxane 골격을 한 methylpolysiloxane이라고 추정하고, 이것의 동정을 위하여 IR spectrophotometer에 걸어 Fig. 6에 실었다. 이 때 silicic acid와 DCMS의 반응 몰비 1 : 1, 반응온도 20°C에서, 반응시간 30분(K)와 20시간(L)으로 합성한 시료이다.

Fig. 6에서 보듯이 실리카겔 (A)와 비교된 (K)와 (L) 모두 2950 cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>3</sub>의 신축진동이 1250 cm<sup>-1</sup>에서 Si-CH<sub>3</sub>결합이 885 cm<sup>-1</sup>에서 Si-CH<sub>3</sub>결합이 780 cm<sup>-1</sup>에서 Si-C의 결합이 있어 역시 polysiloxane임을 나타내고 있으며, 그 구조는 <12>, <13>, <14>, <15>에 결합한 두 개의 -CH<sub>3</sub> 중 1개가 H로 치환된 H계 메틸폴리실록산 구조를 취하고 있다고 고찰된다.

#### 4-1-4. MTCS의 Silylate

칼슘관과 dropping funnel 그리고 덤로드콘덴서를

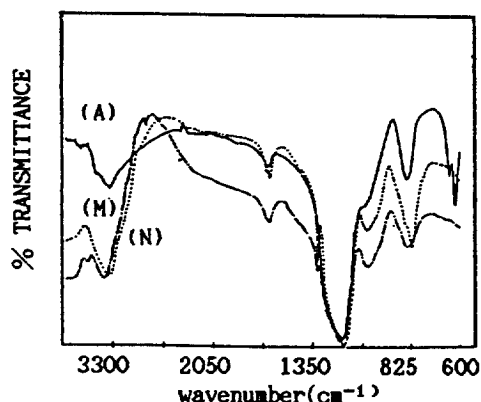


Fig. 7. Infrared spectra of silylates prepared from MTCS and silicic acid at 67°C for 10 hr: volume ratio of THF/silicic acid = 2 : 1(M), molar ratio of MTCS/silicic acid = 1 : 2(N).

설치한 삼구 플라스크에 THF로 추출된 silicic acid 0.0246 mol을 넣고 magnetic stirrer로 교반하면서 MTCS 0.0246 mol을 실온에서 조심스럽게 적가하면서 실릴화를 진행시켰다.

이 때 20°C로 반응시킬 때 4시간 후에는 겔화가 일어나서 더 이상 반응을 시킬 수 없었으며 비점(67°C)로 반응시킬 경우 겔화현상은 더욱 가속화되어 적가중 15분만에 발생했다.

따라서 겔화를 방지하기 위하여 silicic acid의 양을 고정하고 추출제의 양을 2-5배로 늘려 가면서 합성하였다. 이 때 2배로 했을 때의 silylate를 IR에 건 것이 Fig. 7의 (M)이고, 추출된 silicic acid의 몰수를 2배(0.0492 mol)로 하여 MTCS(0.0246 mol)과 겔화없이 반응시킨 것이 (N)이다. 이 두 스펙트라의 경우 실리카겔 (A)인 경우와 비교하여 1250 cm<sup>-1</sup>, 947 cm<sup>-1</sup>, 771 cm<sup>-1</sup>에서 Si-CH<sub>3</sub>결합이 보여지고 있으므로 메틸폴리실록산임을 나타내고 있으나 발달되지 못한 상태이며 2950 cm<sup>-1</sup>의 -CH<sub>3</sub> 결합은 나타나지 않는 것으로 보아 그 구조는 2차망상이나 사각다리구조 보다는 <16>과 같은 3차원 입체구조가 발달될 것으로 고찰되며 따라서 THF나 클로로포름에 불용인 것으로 나타났다.

## 4-2. 물성검토

### 4-2-1. SiO<sub>2</sub> 분석

THF로 추출된 silicic acid와 TMCS, DMDCS, DCMS, MTCS 등과 반응온도, 반응시간, 반응 몰비 등을 변화시켜 가면서 합성한 silylate를 SiO<sub>2</sub> 습식분석법에 의하여 증발접시에 시료 약 0.1 g을 정취한 후 분해제로서 황산암모늄과 질산암모늄 1 : 1, 혼합물 3 g과 농황산 20

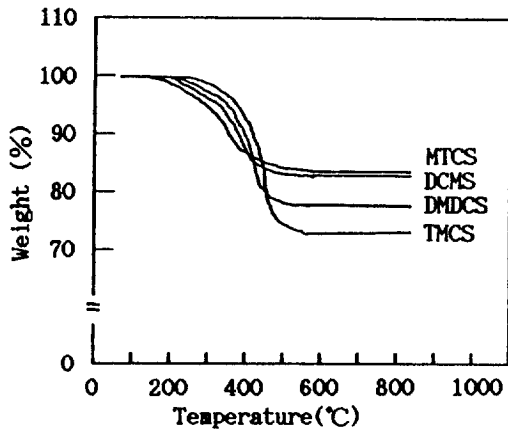


Fig. 8. Thermogram of the siloxanes from silicic acid and silanes.

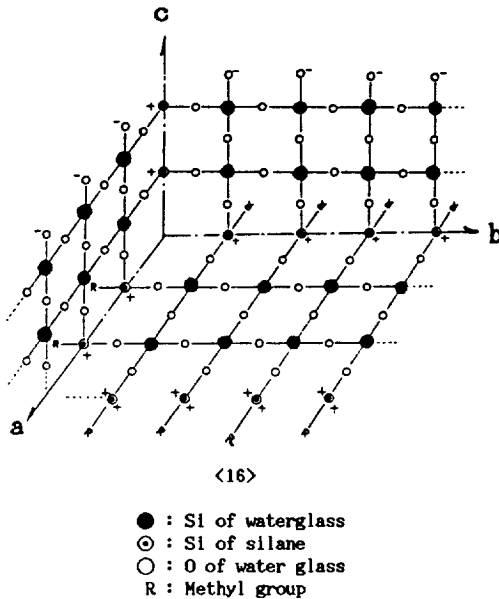


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of silylates from methyl-trichlorosilane and silicic acid.

molar ratio of TMCS/SiO<sub>2</sub>=1:1, reaction, time: 30 min(1) and 10 hr(2)

반응 몰비 1 : 1, 반응온도 67°C, 반응시간 30분으로 하여 공기 중에서 range 10°C/min, Y-Axis Scale 10 mg/inch로 하여 1000°C까지 중량 열분석한 그래프를 Fig. 8에 실었다.

Fig. 8에서 보듯이 각 폴리머는 약 150°C에서 융해하기 시작하여 200°C까지 나타내며, 열분해 온도는 TMCS이 390°C, DMDCS이 390°C, DCMS이 400°C, MTCS이 380°C로 별다른 변화가 없으나 무게감량은 TMCS이 25.4%, DMDCS이 21.4%, DCMS이 16.8%, MTCS이 16.6%로 상당한 차이를 나타낸다. 이것은 메틸기가 많을수록 감량은 늘어나는 것으로 나타났다.

따라서, 실릴화제로서 유기기의 비, 분자량의 크기 등을 조절할 수 있으며 물성의 차이에 따른 제품을 합성할 수 있는 것으로 고찰할 수 있다.

열안정성이 400°C 부근으로 다른 유기체보다 크게 높은 것은 규소 원자가 탄소 원자에 비하여 공유반경이 커서(Si=1.17 Å, C=0.77 Å) Si-H와 Si-C의 결합에너지는 C-H(99 Kcal/mol)과 C-C(83 Kcal/mol)에 비하여 작으나 전기적으로 양성(Si=1.8, C=2.5)이기 때문에 음성원소와의 결합에너지는 Si-O(108 Kcal), Si-F(135 Kcal)로 탄소의 C-O(86 Kcal), C-F(116 Kcal)보다 크기 때문에 고찰된다.

#### 4-2-3. X-ray 분석

Fig. 9는 THF로 추출한 규산과 TMCS과의 반응 몰비 1 : 1, 반응온도 67°C(비점)로 하여 반응시간이 변화에 따르는 silylate 합성물을 target/filter를 Cu/Ni로, 측정 각도를 3-50°로 하여 X-ray 시험기에 건 것이다. 이 때 (1)은 30분 반응시킨 것이고, (2)는 10시간 반응시킨 것이다.

m/를 넣어 가열하여 농축시킨 후 다량의 물로 침전시켜 여과하고 백금도가니에 넣어 항량(constant)이 될 때까지 1000°C로 1시간 동안 가열한 다음 SiO<sub>2</sub>를 칭량(weighing)하여 Table 1에 실었다.

Table 1에서 보듯이 TMCS, DMDCS, DCMS, 그리고 MTCS의 모든 경우에 반응온도가 높을수록, 반응시간이 길수록, 회분(SiO<sub>2</sub>)이 감소하는 반면 감량(%)은 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 현상은 -CH<sub>3</sub>의 결합이 많아졌음을 보여주는 단적인 증거라고 고찰된다.

#### 4-2-2. 열안정성

합성된 폴리실록산들의 열안정성을 관찰하기 위하여 추출된 silicic acid와 TMCS, DMDCS, DCMS, MTCS을

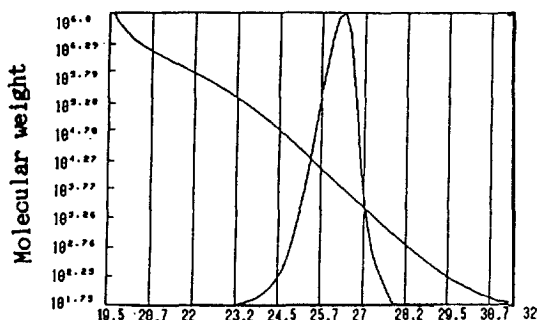


Fig. 10. Gel permeation chromatograms of polysiloxane from silicic acid and TMCS at 67°C for 30 min. (molar ratio of TMCS to  $\text{SiO}_2$  = 1 : 1)

Fig. 9에서 보듯이 (1)과 (2) 모두 거의 같은 20 값 [(1)=5.928, (2)=5.80)]에서 가장 높은 intensity 값 [(1)=2271, (2)=1643)]을 나타내고 있으며, 이 때의 D-Value 값도 (1)이 14.890, (2)가 15.232로 나타났다. 따라서 20 값이 (1)의 5.928과 (2)의 5.800에서 나타난 피크는 polysiloxane의  $\text{CH}_3$  유기물질로 추정되고 결정성은 거의 없어 무정형임을 나타내고 있다.

#### 4-2-4. GPC 분석

규산과 TMCS을 반응 몰비 1 : 1, 반응시간 30분, 반응온도 67°C로 하여 합성한 폴리실록산의 분자량을 측정하기 위하여 gel permeation chromatograph로 분석한 것이 Fig. 10이다.

이 때 시료는 100 mg을 취하여 THF에 녹이고, 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과하여 전처리한 후 Shim-pack-GPC-800 p+807+80 m+108(80 mm i.d.×30 cm usu) 컬럼에 10 ml 추가하여 측정하였다.

Fig. 10에서 보듯이 retention time은 26.36분이며, 이 때의 평균분자량은 12,857로 나타났으며, 미적분 곡선으로부터도 분자량 190,546인 것까지 존재하는 것으로 나타나고 있다.

## 5. 결 론

공업용 물유리에 실란류를 반응시켜 유기실리콘 화합물을 합성하여 그 구조 및 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 실릴화제로 TMCS을 쓰는 경우에는 선형의 trimethylpolysiloxane이 생성되고 DMDCS을 썼을 때에는 2차원의 dimethylpolysiloxane이, DCMS을 썼을 때에는 2차원 H계 methylpolysiloxane 그리고 MTCS을 썼을 때에는 3차원 입체구조의 methylpolysiloxane이 생성됨을 알았다.

(2) 합성된 trimethylsiloxane은 THF 또는 사염화탄

소 등에 가용이나 dimethylpolysiloxane, H계 methylpolysiloxane은 난용이며, methylpolysiloxane은 불용이었다.

(3) 가용인 trimethylsiloxane의 분자량은 약 9000-17000이었고, 각 폴리머의 분해온도는 약 400°C, 용점 약 150°C의 백색 과립상 polysiloxane이 생성됨을 알았다.

## 사용기호

THF : tetrahydrofuran  
TMCS : trimethylchlorosilane  
DMDSC : dimethyldichlorosilane  
DCMS : dichloromethylsilane  
MTCS : methyltrichlorosilane

## 참고문헌

- Boer, F. R., Elynn, J. and Jurley, J.: *J. Am. Chem. Sci.*, **90**, 6973(1983).
- Perozzi, F. F. and Martin, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1591(1979).
- Gilman, H. and Dunn, G. E.: *Chem. Rev.*, **52**, 77 (1953).
- Ebsworth, E. V. A.: "Physical Basis of the Chemistry of the Group IV Elements" in "Organometallic Compounds of the Group IV Elements", MacDiarmid, A. G., Ed., p. 91-104, New York, Marcel Dekker(1968).
- Noll, W.: *Angew. Chem.*, **75**, 123(1963).
- Wieker, W. and Hoebbel, D.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **336**, 139(1969).
- Marsmann, M. C.: *Z. Naturforsch.*, **296**, 495(1974).
- Von, G., Engelhardt, Zeigan, D., Jancke, H., Hoebbel, D. and Wieker, W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **418**, 17(1975).
- Bardy, A. B., Brown, A. G. and Huff, H.: *J. Colloid Sci.*, **8**, 256(1953).
- Dent, L. S., Lachowski, E. E. and Cameron, G. G.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **27**, 39(1977).
- Alexander, G. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2887(1953).
- Dent Glasser, L. S., Doubas, N. and Smith, N.: *J. Chem. Soc. Comm.*, 727(1980).
- Harris, R. K., Knight, C. T. G. and Smith, N.: *J. Chem. Soc. Comm.*, 726(1980).
- Flemming, W.: *Z. Physic. Chem.*, **41**, 427(1902).
- Hurd, C. B.: *Chem. Rev.*, **22**, 403(1938), Hurd, C. B., Pomatti, R. C., Spittle, J. H. and Alois, F. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 388(1944).
- Penner, S. S.: *J. Polym. Sci.*, **1**, 441(1946).