

친수성기를 함유한 polysiloxane 막의 합성

윤 구 식
화 학 과
(1987. 4. 30 접수)

〈要 略〉

Si-H 결합에 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ 을 부가하는 방법을 이용하여 친수성기를 함유하는 실란단량체인 (2,3-epoxypropoxy) propyldiethoxymethylsilane(EDMS)과 acetoxypropyldiethoxymethylsilane(ADMS)을 합성하였다. EDMS와 ADMS를 이용하여 poly(2,3-dihydroxypropoxy)propylmethylsiloxane과 poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane을 얻었다. poly(2,3-dihydroxypropoxy)propylmethylsiloxane은 42.4%의 함수율을 나타냈으며 poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane은 물에 용해하였다.

Synthesis of Polysiloxane Hydrogel Membrans

Yoon, Koo-Sik
Dept. of Chemistry
(Received April 30, 1987)

〈Abstract〉

Using the methods of addition for Si-H bond to unsaturated hydrocarbons, (2,3-epoxypropoxy) propyldiethoxymethylsilane(EDMS) and acetoxypropyldiethoxymethylsilane(ADMS) were synthesized. Poly(2,3-dihydroxypropoxy)propylmethylsiloxane and poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane were synthesized from EDMS and ADMS, respectively. Water content of poly(2,3-dihydroxypropoxy)propylmethylsiloxane was 42.4%, and poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane was soluble in water.

I. 서 론

생체 응용 고분자의 하나인 콘택트렌즈는 경질, 소수성 연질 및 친수성 고분자의 세 종류가 있다.

경질콘택트렌즈에 사용되는 polymethylmethacrylate는 딱딱하고 소수성이며 산소의 투과성이 적고, 또한 연질 콘택트렌즈에 사용되는 실리콘 중합체는 Si-O-Si 결합의 유연성 때문에 산소에 대한 투과성이 큰 반면 소수성 중합체이다.^(1,2) 합성 생체응용물

글은 주위의 생체조직과 기계적 성질이 비슷하고, 수용성 물질의 투과가 쉽도록 함수율이 크면 부작용이 적고 착용감이 좋다고 보고 되어 있다.⁽³⁾ 앞의 두 가지 형태의 소수성 고분자는 착용감이 좋지 않아 친수성 고분자인 poly(2-hydroxyethylmethacrylate(PHEMA)로서 연질 콘택트렌즈를 만들어서 사용하고 있다. 그러나 이 연질 중합체는 생체적 합성과 광학적 성질이 좋으나 물이 함유되면 산소의 투과성이 낮아지고⁽⁴⁾ 기계적 성질도 나빠진다.

이러한 결점을 보완하기 위하여 polysiloxane에 친수성 고분자를 그리프트를 하거나⁽⁵⁾ siloxane과 친수성 단량체를 공중합하는 방법이 연구되어 있다.⁽⁶⁾ 본 연구에서는 새로운 방법으로서 친수성기를 함유하는 실란 단량체를 합성하여 친수성 polysiloxane 막을 만들었다.

II. 실험

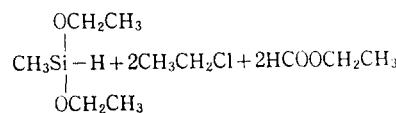
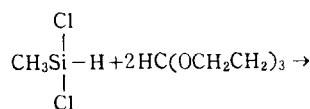
1. 시약

Dichloromethylsilane은 Tokyo Kasei의 1급 시약을, 무수아세트산은 Hayashi Pure Chemical의 1급 시약을, 알릴알코올은 Shinyo Pure Chemical의 1급 시약을, 염화백금산은 Junsei Chemical의 특급 시약을 각각 정제하지 않고 사용하였으며 ethyl orthoformate는 Merck 제 시약을, allyl glycidyl ether는 Tokyo Kasei의 특급 시약을 각각 사용하기 전에 정제하여 사용하였다.

2. Diethoxymethylsilane의 합성⁽⁷⁾

100ml 둥근 바닥플라스크에 157.1g(0.061mol)의 ethyl orthoformate를 넣고 실온에서 59.3g(0.515 mol)의 methyl dichlorosilane을 조금씩 가한 후 3시간 동안 자석젓게로 저어준 후 분별증류하여 diethoxymethylsilane 58.5g(0.436mol)을 얻었다(수율 84.7%).

반응식은 다음과 같다.



bp : 95°C (문현값⁽⁷⁾ : 94°C at 731.1mmHg)

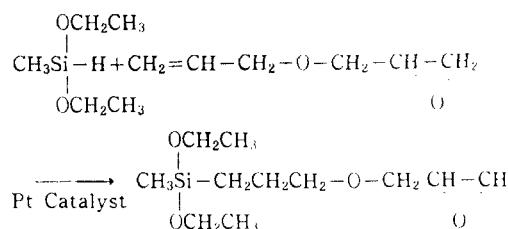
ir : 2980, 2930, 2880, 2170, 1390, 1260, 1165, 1100, 1080, 955, 885, 765cm⁻¹

nmr : 0.9, 3.5, 4.3ppm

3. (2,3-Epoxypropoxy)-propylidethoxy-methylsilane(EDMS)의 합성

100ml 둥근 바닥 플라스크에 16.6g(0.146mol)의 allyl glycidyl ether를 넣고 tert-부틸알코올에 녹은 염화백금산 몇 방울 가한 후 130°C에서 16.48g(0.123mol)의 diethoxymethylsilane을 방울방울 가하였다. 다 가한 후 2시간 더 반응시켰다. 반응생성물을 감압하에서 분별증류하여 EDMS 16.78g(0.0676mol)을 얻었다(수율 55.0%).

반응식은 다음과 같다.

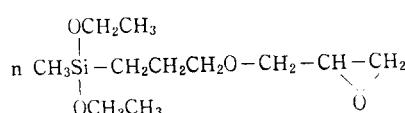


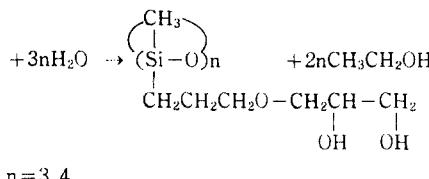
ir : 2980, 2930, 2880, 1390, 1260, 1165, 1110, 1080, 950, 825, 800, 763cm⁻¹

nmr : 0.5, 1.1, 1.5, 2.5, 2.9, 3.3, 3.6ppm

4. (2,3-Dihydroxypropoxy) propylmethylsiloxane(DPMS)의 고리화합물의 합성

3에서 합성한 3.19g(0.0129mol) EDMS에 10g의 물과 소량의 염산을 가한 후 혼들어 주면 EDMS가 가수분해되어 물에 녹는다. 여기에 소금을 가하여 두층으로 분리한 후 점성이 있는 DPMS의 고리화합물을 얻었다. 반응식은 다음과 같다.



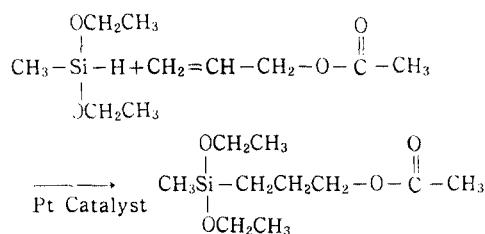


ir : 3450, 2950, 2880, 1260, 1190, 1100-1020(broad),
 $905, 800, 760\text{cm}^{-1}$

5. Acetoxypropylidethoxymethylsilane (ADMS)의 합성

100ml 둥근 바닥 플라스크에 알릴알코올과 무수아세트산으로 부터 합성한 아세트산 알릴 16.08g(0.161mol)을 넣고 tert-부틸알코올에 녹은 염화백금산을 몇 방울을 가한 후 130°C에서 15.03g(0.112mol)의 diethoxymethylsilane을 냉울방울을 가하였다. 다 가한 후 2시간 동안 더 반응시킨 다음 분별증류하여 ADMS 4.91g(0.0210mol)을 얻었다(수율 18.7%).

반응식은 다음과 같다.



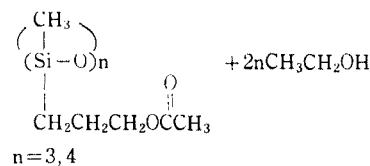
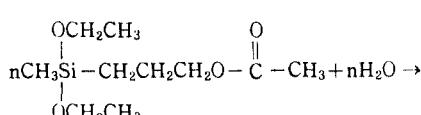
ir : 2970, 2930, 2890, 1740, 1390, 1365, 1260, 1240,
 $1165, 1105, 1080, 950, 820, 795, 760\text{cm}^{-1}$

nmr : 0.4, 1.1, 1.5, 1.9, 3.6, 3.9ppm

6. Acetoxypropylmethysiloxane(APMS)의 고리화합물의 합성

5에서 합성한 ADMS 1.98g(0.0084mol)에 물 5ml를 가하여 녹인 후 혼들어 주면 ADMS의 에톡시기가 가수분해되면서 고리화합물을 형성한다. 이 화합물은 물에 녹지 않아 물과 분리된다. 물총과 분리하여 ADMS의 고리화합물을 얻었다.

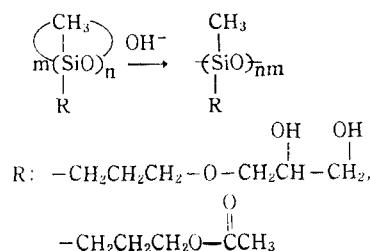
반응식은 다음과 같다.



ir : 3450, 2960, 2900, 1740, 1390, 1365, 1260, 1235,
 $1190, 1110-1010$ (broad), 890, 800, 765, 610 cm^{-1}

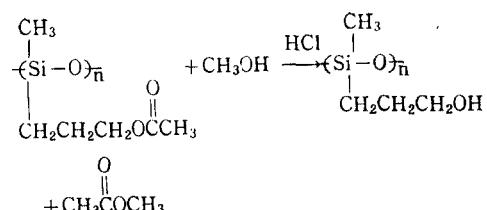
7. DPMS 및 APMS의 중합체 합성

DPMS 및 APMS의 고리화합물 각 1g에 5% KOH의 에탄올 용액 2ml를 가한 후 140°C에서 4시간 가열하였다. 냉각시킨 후 중합체 막을 중류수 속에 담그어서 KOH를 제거한 후 건조하여 DPMS 및 APMS의 중합체를 얻었다. 반응식은 다음과 같다.



8. Poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane

APMS의 중합체를 소량의 염산이 함유된 메탄올에 넣어 가열하여 poly(3-hydroxypropyl) methylsiloxane을 합성하였다. 반응식은 다음과 같다.



ir : 3400, 2930, 2850, 1260, 1180, 1100-1000(broad),
 $890, 860, 795, 760\text{cm}^{-1}$

9. 수분함량 측정

중합체를 140°C에서 8시간동안 전조시킨 후 무게를 측정한 후 중류수 속에 담그어 48시간 동안 방치하였다. 중합체를 물속에서 꺼낸 후 휴지로 표면의 물을 잘 닦은 후 무게를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

I. 단량체의 합성

Si-C결합을 형성하는 방법중 한가지는 Si-H결합에 과산화물이나 백금 촉매를 이용하여 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -결합을 부가하는 방법이다.⁽⁸⁻¹¹⁾ 이 방법을 이용하여 단량체 EDMS 및 ADMS를 합성하여 적외선스펙트라 및 nmr 스펙트라로서 확인하였다.

1.1. EDMS의 합성

Fig.1(A)에 EDMS의 적외선 스펙트럼을 나타내었다. 2170cm^{-1} 의 diethoxymethylsilane의 Si-H결합의 신축진동띠와 765cm^{-1} 의 굽힘진동띠가 없어지고 825cm^{-1} 의 에톡시기의 흡수띠가 나타나 있다. 또한 nmr 스펙트럼에서도 1.1ppm 에서 에톡시기의 $-\text{CH}_3$, 2.5ppm 에서 $-\text{CH}_2$, 2.9ppm 에서는 $-\text{CH}_2-\text{C}$, 3.3ppm 에서는 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$, 3.6ppm 에서는 에톡시기의 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 의 띠가 각각 나타났다.

이렇게 하여 EDMS가 합성되었음을 확인하였다.

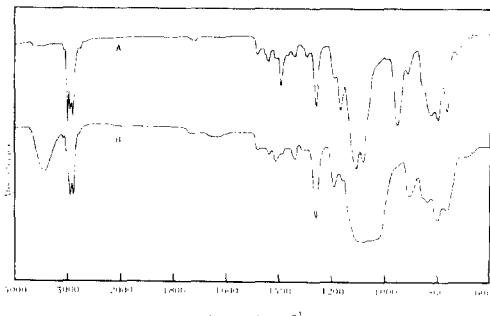


Fig. 1

1.2. ADMS의 합성

알릴알코올의 히드옥시기가 diethoxymethylsilane의 Si-H와 반응하여 $-\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 을 형성하기 때문에 알릴 알코올을 아세트산으로서 에스테르화하여 ADMS를 합성하였다. Fig.2(A)에 ADMS의 적외선 스펙트럼을 나타내었다. 2170 과 765cm^{-1} 의 Si-H결합의 흡수띠가 사라지고 1740cm^{-1} 의 카르보닐기의 신축 진동

띠와 1240cm^{-1} 의 C-O의 흡수띠가 나타나 있다. 또한 nmr 스펙트라에서도 1.1ppm 에서 $-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$, 1.9ppm 에서 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}} \text{CH}_3$, 3.6 과 3.9ppm 에서는 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}} \text{CH}_2-\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}$ 의 띠가 각각 나타났다. 이렇게 하여 ADMS가 합성되었는 것을 알 수 있었다.

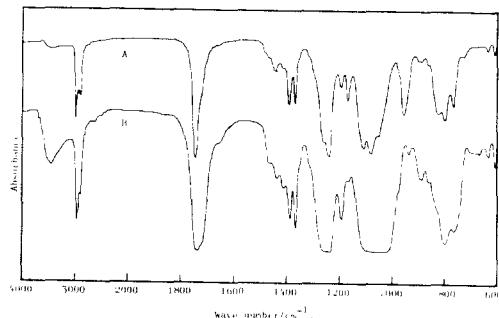


Fig. 2

2. 실온의 고리화합물의 합성

Si-O-R결합은 물과 반응하여 다음과 같은 반응을 하여 실온 결합을 형성한다.



Fig.1(B)에 DPMS의 고리화합물의 적외선스펙트럼을 나타내었다. 1160 과 950cm^{-1} 의 에톡시의 흡수띠가 사라지고 $1100-1020\text{cm}^{-1}$ 에 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 결합의 흡수띠가 넓게 나타나 있으며 에폭시 결합이 가수분해하여 생성된 $-\text{OH}$ 의 흡수띠가 3450cm^{-1} 에 나타났다. 또한 Fig.2(B)에는 APMS의 고리화합물의 적외선스펙트럼을 나타내었는데 1160 과 950cm^{-1} 의 에톡시의 흡수띠가 사라지고 $1110-1010\text{cm}^{-1}$ 에 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 결합의 흡수띠가 넓게 나타나 있다. 또한 3450cm^{-1} 에 에스테르결합이 일부분 분해하여 생성된 $-\text{OH}$ 의 흡수띠가 나타나 있다. 이렇게 하여 실온의 고리화합물이 합성되었는 것을 확인하였다.

3. Polysiloxane의 합성

고리형 실온에 소량의 KOH를 가하여 140°C 로 가열하면 고리가 열리면서 긴 선상의 실온중합체가 얻어진다. 합성한 중합체 DPMS의 적외선스펙트

라는 Si-O-Si의 흡수띠가 고리형 실육산과 같이 $1100\text{-}1010\text{cm}^{-1}$ 에 나타나기 때문에 큰 변화는 없다. 그러나 얻어진 생성물은 중합체의 형상의 딱딱한 막을 형성한다. 또한 중합체 APMS도 비슷한 같은 경향을 나타내었다. 중합체 APMS를 가수분해하여 얻었는 poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane의 적외선 스펙트럼은 중합체 APMS에서 나타난 1740cm^{-1} 의 카르보닐의 흡수띠가 나타나지 않았으며 3350cm^{-1} 의 -OH의 흡수띠가 나타났기 때문에 아세토시가 가수분해하여 히드록시기가 생성되었는 것을 확인할 수 있다.

4. 중합체의 함수율

중합체의 함수율은 다음식으로 나타낸다.

Water content in wt% =

$$\frac{\text{wet wt} - \text{conditional wt}}{\text{conditional wt}} \times 100$$

이 식에 의하여서 구한 중합체 DPMS의 함수율은 42.4%이었다. 이 값은 pHEMA의 함수율과 비슷한 값을 나타내었다. 또한 poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane은 물에 용해하기 때문에 함수율은 측정할 수 없었으나 가교체를 이용하면 함수율을 적당하게 조절할 수 있을 것으로 생각된다.

IV. 결 론

Si-H결합에 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 결합을 부가하는 방법을 이용하여 단량체(2,3-epoxypropoxy)-propyldiethoxymethylsilane(EDMS)과 acetoxypropyldiethoxy-

methylsilane(ADMS)를 합성하여 각각 중합체 poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane과 poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane을 얻었다. poly(2,3-di-hydroxypropoxy)propylmethylsiloxane은 42.4%의 함수율을 갖고 있었으며 poly(3-hydroxypropyl)methylsiloxane은 물에 용해하기 때문에 적당한 가교체를 이용하여 중합체를 가교시키면 함수율을 조절할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. J. Laizier and G. Wajs, US Pat. 3700573.
2. H. Yasuda, J. Polym. Sci., A1-5, 2952(1973).
3. O. Wichterle, Encycl. Polym. Sci. Techn., vol. 15, pp. 273(1976).
4. M. F. Refojo, Encycl. Polym. Sci. Techn., Suppl., vol. 1, pp. 195(1976).
5. T. Sasaki, B. D. Ratner, Amer. Chem. Soc. Sym., Series 31, 283(1976).
6. J. W. Dean, US Pat. 3875254.
7. L. M. Shorr, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1390(1954).
8. J. L. Speirer, J. A. Webster and G. H. Barnes, ibid, 79, 974(1957).
9. L. H. Sommer, F. P. MacKay, O. W. Steward and P. G. Campbell, ibid, 79, 2764(1957).
10. L. Goodman, R. M. Silverstein and A. Benitea, ibid, 79, 3073(1957).
11. E. P. Plueddemann and G. Fanger, ibid, 81, 2652(1959).