

## 촉매 이용에 의한 polycarbosilane 의 합성과 그 특성

류재춘, 강필현, 양현수

충남대학교 대학원 공업화학과

### The synthesis and characteristics of polycarbosilane using catalyst

Jae C. Ryu, Phil H. Kang, Hyun S. Yang

Dept. of Industrial Chemistry, Graduate School, CNU, Taejon

#### 서론

연속 SiC섬유를 제조하기 위한 전구체로서의 polycarbosilane(PCS)의 합성에는 지금까지 몇가지 방법이 보고되었다. 그중에서 잘 알려진 방법을 살펴보면 1) tetramethylsilane을 재순환시스템에서 650°C 이상의 온도로 열처리 하는 방법, 2) polydimethylsilane(PDS),  $[(-Si(CH_3)_2)_n]$ ,  $n=30$  을 대기압하에서 450°C 이상의 온도로 열분해 하는 방법, 3) Si-C결합을 형성하기 위하여 금속성 나트륨이나 칼륨을 사용하여 vinylsilane이나 chloromethylsilane을 직접 반응시키는 방법등이 있다. 이들중에서 PDS의 열분해에 의하여 PCS를 합성하는 방법이 높은 역학적 강도를 가지는 연속 SiC섬유를 얻는데 가장 유리한 것으로 보고되었다. 고수율의 PCS를 얻기 위하여, PDS로부터 원활하고 효과적으로 PCS구조로 진행시키는데에는 보통 autoclave나 재순환 시스템이 사용된다. 반면에 polyborodiphylsiloxane(PBDS)가 촉매로서 사용된다면, 그 반응은 autoclave에서의 반응온도보다 더 낮은 350°C 이하의 온도에서 수행될 수 있으며, 대기압에서 질소가스를 주입하면서도 고수율의 PCS를 얻을 수 있음이 보고된 바 있다.

본 연구에서는 연속 SiC섬유제조에 우수한 방사성을 가지는 PCS를 합성하는 방법 중에서, 촉매로서 PBDS를 사용하는 방법을 이용하여, 상압하에서 촉매의 사용량과 반응시간에 따르는 PCS의 합성과 그 특성을 고찰하였다.

#### 실험

원료로서 사용된 PDS는 상압 및 질소가스상에서, 분산매로서 xylene(250ml)을 사용하여, 나트륨 금속(69g)과 DDS(182ml)의 탈염소화 반응으로서 합성되었다. 촉매로서 사용된 PBDS는 무수n-butyl ether에서 boric acid(1mol)과 diphenyldichlorosilane(3mol)를 100°C에서 18시간동안 반응시켰다. 그리고 증류에 의하여 n-butylether를 제거한 후 1시간동안 300°C로 열처리함으로써 얻었다. 본 실험은 상기에서 얻은 PDS와 PBDS를 사용하여, 촉매로서 사용된 PBDS의 양을 PDS 양의 2 wt% ~ 7 wt%로 하여 환류기가 달린 플라스크안에서 질소가스를 주입하면서 350°C에서 열분해 하였다. 또한 각 PBDS의 양에서 반응시간을 3~12시간으로 하여 같은 조건으로 PDS를

열분해 하였다. 그리고 각각 얻은 생성물을 n-hexane에 용해시켜 여과기로서 불용성 분과 분리시킨다. 용액에서 용매를 회전 진공 증류기로서 제거시키며 280°C까지의 저비점을 가지는 성분을 감압 증류에 의하여 분리시킨 후, 황갈색의 고체상 PCS를 얻었다.

합성한 PDS, PBDS, PCS의 구조확인 및 열분해에 따른 구조 변화를 확인하기 위하여 Perkin Elmer Co. FT-IR Model 1750 spectrometer를 사용하여 KBr의 배합비를 200대1의 비율로 혼합하여 시편을 제조한다음 파장범위  $4000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$  범위에서 32 scan하고 resolution을 4로 하여 분석하였다.

PCS의 감압증류 조건에 따른 분자량 변화를 알아보기 위하여 UV detector가 부착된 Waters Model 150 GPC를 이용하여 분석하였다. 이때 용매로는 THF 를 사용하였으며 유속을 1.0ml/min.로 하고 시료의 농도를 1mg/100ml THF되게 제조하고 polystyrene 표준물질로 검정곡선을 작성한후  $\mu$ -styragel column ( $10^5$ - $10^4$ - $10^3$ -500-100Å)에 microsyringe로 50 $\mu$ 를 주입하여 시료의 분자량을 측정하였다.

PCS의 열안정성을 알아보기위해 Shimazu TG-50 열중량 분석기를 이용하였다. 분석 조건은 온도범위를 20-1000°C로하고 승온 속도를 20°C/min.로하고 질소 분위기 하에서 시료 30mg을 분석하였다.

PCS의 열분해 조건을 설정하기 위해 Dupont Model 9900 DSC를 이용하여 승온속도를 10°C/min.로 하고 30ml/min.의 질소 기류하에서 분석하였다.

Table 1. Condition of Synthesis of PCS

Reaction Temp.(°C)	Reaction Time(hr)	Weight of PBDS(wt%)
350	3	2.5
		4.0
		5.5
		7.0
	6	2.5
		4.0
		5.5
		7.0
	9	2.5
		4.0
		5.5
		7.0
12	2.5	
	4.0	
	5.5	
	7.0	

## 결과 및 토론

Fig.1.에서 보는바와 같이, 합성한 PCS는 carbosilane구조가 형성되었음을 보여주는  $2100\text{cm}^{-1}$ 부근(Si-H),  $1355\text{cm}^{-1}$  및  $1020\text{cm}^{-1}$ 부근( $\text{CH}_2$ )에서의 흡수피크를 보였다. PBDS의 양에 따라 분자량과 Si-Si결합은 증가하고, Si-H결합은 감소하나, Si- $\text{CH}_2$ -Si 및 Si- $\text{CH}_3$ 결합의 변화는 PBDS의 양에 비해 적었다. 그리고 시간에 따라 분자량은 증가하는 경향을 보이는데, 이때 Si-H결합은 감소하며 Si-Si결합은 증가하였다. 그 이유는 초기 반응에서 생긴 Si-H결합의 탈수소 축합반응에 의해 새로운 Si-Si결합을 형성하여 분자량에서의 증가를 보이는것으로 사료되었다. 그러므로 PDS의 PCS로의 전환 과정에서, Si-Si결합 골격의 분열로서 생긴 라디칼에 의해 Si- $\text{CH}_3$ 결합의 재배열이 일어남으로서 Si- $\text{CH}_2$ -Si 및 Si-H결합이 반응초기에 생기며, 이때에 Si-H결합의 탈수소화에 의한 축중합 반응에 의해 분자량이 증가하는 것으로 사료된다. 그리고 이 반응에서 PDBS의 역할은 축중합반응을 가속화하는 역할을 하는 것으로 사료되었다.

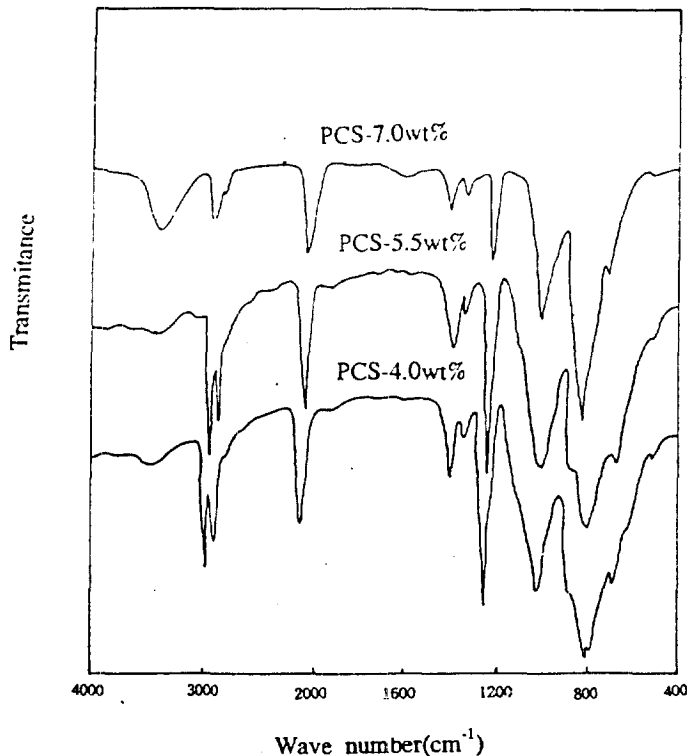


Fig. 1. FT-IR spectra of PCS

### 참고문헌

1. West German Pat. no. 2236078. Bayer Aktiengesellschaft. 21 (1972)
2. Y. HASEGAWA, M. IIMURA and S. YAJIMA, *J. Mater. Sci.* 15,720(1987)
3. S. YAJIMA, J. HAYASHI and M. OMORI, Chemical Society of Japan, 931(1975)
4. S. YAJIMA et al., *Chemical Society of Japan*, 551(1976)
5. C. L. SCHILLING Jr, J. P. WESSON and T. C. WILLIAMS, *Amer. Ceram. Soc.*,  
bull. 62, 912(1983)
6. S. YAJIMA et al., *Nature* 273, 527(1978)