

## 지르코늄 혼성 폴리카르보실란의 합성 및 특성

강 필 현 · 양 현 수<sup>†</sup>

충남대학교 대학원 공업화학과  
(1997년 12월 31일 접수, 1998년 7월 24일 채택)

### Synthesis and Characteristics of Zirconium Hybridized Polycarbosilane

Phil-Hyun Kang and Hyun-Soo Yang<sup>†</sup>

Department of Industrial Chemistry, Graduate School, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea  
(Received December 31, 1997; accepted July 24, 1998)

**요 약:** 유기 규소계 프리세라믹 고분자로서 열적 안정성을 향상시키고 우수한 형성성을 보유하는 새로운 지르코늄 혼성 폴리카르보실란을 합성하였다. 이를 열안정화 및 열처리를 거쳐 이들을 세라믹화하는 동안의 산화 안정성(불용화), 기계적 특성 등을 고찰하였다. 합성된 지르코늄 혼성 폴리카르보실란을 250~270 °C 사이에서 용융방사하여 섬유화 하였으며 polyzirconocarbosilane (PZC) 고분자의 평균 분자량이 1000에서 1400이하, 분산도가 2보다 작은 경우에 방사성이 우수하였다. 안정화 공정을 섬유에 대해 공기중 산화방법으로 140 °C에서 200 °C 사이에서 수행하였다. PZC 세라믹 섬유의 역학적 특성은 전구체 물질인 PZC 섬유의 안정화 온도에 좌우되고 그 최적 안정화 온도는 PZC의 분자량에 따라 달라지게 됨을 알았다. PZC 세라믹 섬유가 우수한 인장 강도를 나타내기 위해서는 안정화 섬유가 일정한 겔분율을 갖는 것이 필요하다는 것을 알았다.

**Abstract:** As organosilicon based preceramic polymer, new zirconium hybridized polycarbosilane having a good thermal stability and forming stage was synthesized. Oxidative stability(infusibility) and mechanical property of this polymer during the thermal curing process and heat treatment were examined. Prepared zirconium hybridized polycarbosilane (PZC) was spun into fiber at 250~270 °C. Spinnability of PZC polymer having a molecular weight of 1000 to 1400 and having a dispersity <2 was good. The thermal curing process of the PZC fiber was done at 140 to 200 °C. The mechanical properties of PZC ceramic fiber depend on curing temperature of PZC as precursor of PZC ceramic fiber. It was found that the optimum curing temperature was variable with the molecular weight of PZC. The cured PZC fiber need constant gel fraction to have good tensile strength.

**Key words:** Preceramic, Polycarbosilane, Polyzirconocarbosilane

## 1. 서 론

지난 25년 동안 고기능성을 지닌 무기재료의 개발에 있어서 많은 진보가 이루어져 왔으며, 특히 온도에 대한 저항성 뿐 아니라 고강도의 특성을 지닌 세라믹 섬유가 대단히 큰 관심을 받고 있다. 이들 섬유는 고온에 대한 저항성, 고강도 특성 때문에 항공 우주선의 구조재, 군사용, 민간용, 항공기, 원자력 산업내의 고온 배기재, 경주용 자동차의 몸체, 선박 원재, 자전거의 프레임, 골프채, 테니스 라켓 프레임, 낚시대 등 그 용도가 실로 다양하다[1-5]. 1975년 Yajima 등[1]은 가장 알려진 Kumada의 재배열을 Burkhard의 polydimethylsilane(PDS)에 적용하여 방사성이 있는 용해성 -Si-C-Si-결합을 갖는 polycarbosilane(PCS)을 얻었으며 이로부터 비정질 Si-C-O계(일본 카본재, 상품명: Nicalon)이며 이들의 섬유를 고온에서 가열하면 SiO<sub>2</sub>와 CO의 발생을 동반하는 열분해가 일어난다. 비정질 상태에서부터 열역학적으로 안정한 β-SiC 결정의 성장에 의해 섬유의 강도가 현저히 떨어진다고 보고되었다[6,7]. 또한 열분해 시 SiC로 전환가능한 프리세라믹 고분자인 PCS 등을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과의 혼합을 이용해 복합화하여 기계적강도 등을 증진시켰다는 보고도 있다[8]. 이들 SiC 섬유의 강도를 증진시키기 위해 이러한 섬

유의 열분해를 억제하고 기계적 강도의 저하를 개선하기 위해 초고온에서도 열분해 억제 및 강도 유지를 할 수 있는 Zr, Ti, Al 등을 유기 실리콘 고분자에 혼성하는 연구가 진행되고 있다. 기존의 금속 혼성 유기 실리콘 고분자 합성시 대표적으로 polytitanocarbosilane을 합성할 경우에는 polyborodiphenylsiloxane과 같은 매우 복잡한 촉매를 제조하고 이를 고상의 polycarbosilane과의 반응을 통해 합성하였다[9].

본 연구에서는 금속의 열안정성이 우수한 지르코늄을 혼성 금속으로 하여 polyborodiphenylsiloxane을 사용하지 않고 저분자량을 갖는 polycarbosilane(이하 PCS로 약함)과의 반응을 통해 새로운 지르코늄 혼성 polycarbosilane을 합성하고 이들을 공기중 열처리를 통해 섬유를 안정화하여 고온에서도 우수한 기계적 특성을 갖도록하는데 목적이 있으며, 특히 섬유의 안정화 조건에 따른 섬유의 성능과의 관계를 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 및 분석

### 2.1. 시약 및 재료

실험에서 용매로 사용되는 xylene(1급 시약, 동양화학), n-hexane(1급 시약, 동양화학), methanol(1급 시약, 동양화학) 등은 감압조건하에서 증류하여 사용하였고 소량의 Na 조각을 넣어 보관하였다. Dimethyldichlorosilane(GC급, Fluka사, 이하 DDS로 명기)는

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: hsyang@hanbat.chungnam.ac.kr)

Table 1. Synthesis Condition of PZC

PZC	Zr(OBu) <sub>4</sub> /PCS wt (%)	Reaction Temperature T(°C)	Reaction Time t(h)
PZC-1	10	400	2
PZC-2	10	420	2
PZC-3	10	440	2
PZC-4	10	460	2
PZC-5	15	420	2
PZC-6	20	420	2
PZC-7	10	420	4
PZC-8	10	420	6

순도가 98% 이상으로 정제없이 사용하였다. Zirconium(IV) butoxide(1급 시약, 80% in butanol, Aldrich 사)는 질소 가스 기류화에서 보관 후 사용하였다. 탈염소 작용을 하기 위한 나트륨은 99.8%의 순도를 가진 Aldrich 사의 건조된 것을 사용하였으며 m-xylene에 다공성 흡착제를 넣어 보관된 것을 사용하였으며 나트륨과 모노머는 무진상자안에서 적량하여 공기와의 접촉없이 반응기에 적가하였다. 고분자 합성 및 세라믹스 재료로의 전환 공정에 사용되는 질소가스는 고순도 99.999%를 사용하고 반응기 및 열처리조에 도입되는 질소관 사이에 수분을 흡착 할 수 있는 트랩을 설치하여 사용하였다.

## 2.2 폴리디메틸 실란(polydimethylsilane) 합성

가열기와 냉각기, 질소 도입관 및 교반기와 투입구가 부착된 전형적인 고분자 합성장치를 이용하여 질소가스 기류화에서 m-xylene 2 L에 금속 나트륨 일정량을 용용 분산시킨 후 m-xylene의 비점인 140 °C까지 가열하고 강하게 교반하여 24시간 동안 용매내에 나트륨을 분산시킨다. 반응온도를 100 °C로 유지하고 질소를 치환하면서 적가용 깔때기를 사용하여 DDS를 1시간 동안 적가하고 격렬하게 교반하면서 최대 15시간 동안 반응시킨다. 반응생성물을 감압 여과하고 미반응된 나트륨을 메탄올 2 L에 3시간 동안 분산시켜 제거시키고 여과하여 얻은 균질색 침전물을 탈이온 증류수로 두 세 번 세척하여 염을 제거한 후 감압여과하고 진공 건조로에서 1 torr, 120 °C로 7일 동안 건조시켜 백색의 미분말인 PDS를 합성하였다. 이때 합성된 PDS의 수율은 88%였다.

## 2.3 폴리카르보실란 합성

합성된 PDS를 가압반응기내에서 430~470 °C의 반응온도에서 7시간에서 15시간 동안 반응시키고 축중합 반응에 의해 주쇄에 Si-C 골격을 갖는 polycarbosilane(PCS)을 얻는다. 얻어진 PCS는 반응시간, 반응온도, 압력 상태에 따라 다양한 화학적 성질을 갖는다. 반응시간과 반응 온도가 증가하면서 평균 분자량이 다양해지고 실험실에서는 최저 600에서 최고 2400 정도의 평균분자량을 갖는 고체 상태의 PCS를 합성하였으며 수율은 약 60%였다. 저분자량에서 고분자량으로 갈수록 색이 노랗게 되었다. 본 논문에서 금속(지르코늄) 알콕사이드의 혼성 반응에 이용하는 분자량급은 평균분자량이 910정도 되는 것으로 하였다.

## 2.4 지르코늄 혼성 폴리카르보실란 합성

지르코늄 혼성 폴리카르보실란(polyzirconocarbosilane, PZC)합성 조건을 Table 1에 나타내었다. 합성실험은 PCS를 합성하던 가압반응기에 합성된 PCS(Mn: 910)에 Zr butoxide를 무게 %로 Zr/Si의 비가 10 wt %에서 20 wt %까지 변화시켜가면서 적가하여 혼

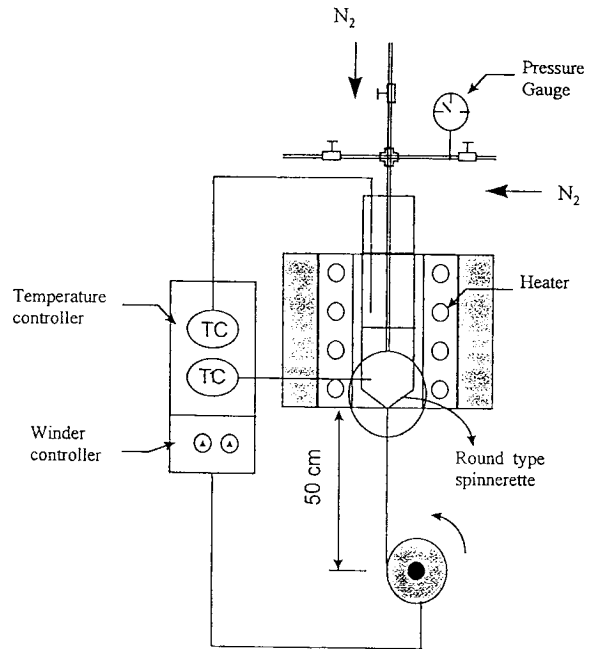


Figure 1. Schematic diagram of melt spinning equipment.

합체를 만들고 질소가스류에서 반응온도를 400~460 °C, 반응시간은 2~6시간으로 하여 강하게 교반하면서 실험을 행하였다. 반응기를 상온으로 냉각시킨 후 반응기에 m-xylene을 넣어 생성물을 용해시키고 생성물에서 회전감압증발기를 사용하여 용매를 제거시키고 진공건조오븐에서 150 °C 정도로 수일동안 건조시켜 유리상의 고체인 PZC를 합성하여 반응후 진한 황색을 띤 고상의 PZC를 얻었으며 수율은 약 80%였다.

## 2.5 지르코늄 혼성 폴리카르보실란의 섬유화

PZC섬유를 제조하기 위한 방사장치는 Figure 1에서 보는 바와 같이 질소압을 가해 방사가능하도록 제작하였으며 열변형이 잘 일어나지 않는 SUS 316을 사용하였고 분해 세척이 용이하도록 3단계로 나누어 조립하도록 제작되었다. 방사기 노즐의 직경(D)은 0.2 mm이고 길이(L)는 0.4 mm로 하여 L/D의 값은 2로 하였다. PZC를 섬유로 방사하기 위해 원료를 방사기 실린더에 채운 다음 실린더를 히터에 끼워 맞추고 방사 온도인 250~270 °C까지 가열시켰으며 시료의 산화방지를 위해 N<sub>2</sub> 가스를 주입시켰다. 이때 PZC 고분자가 들어 있는 실린더 내부는 온도가 상승하면서 자체 가스 압력이 발생되므로 자주 압력 게이지를 살펴보고 N<sub>2</sub> 가스를 흘려 보내면서 내부에 차있는 가스를 제거했다. 수분이나 가스가 시료에 포함되어 있으면 방사시 기포발생 및 void가 생성 될 수 있어 이로 인하여 섬유의 절단, 균열, 불규칙 담면 형태로 방사가 불가능할 수 있으므로 여러번 N<sub>2</sub> 가스를 purge하였다. PZC 고분자가 용융온도 부근에 도달하면 노즐에서 PZC 고분자가 방출되는 정도를 관찰하여 질사가 일어 나지 않는 속도 범위로 하고 어느 일정온도에서 노즐 hole 하부에서 토출되기 시작하면 1.5~3 kg/cm<sup>2</sup>의 압력 범위에서 서서히 압력을 걸어 방사하였다.

## 2.6 섬유의 안정화 및 열처리

용융방사한 PZC 섬유는 공기중에서 100 °C에서 190 °C까지에서 열산화 안정화하였다. PZC를 공기중에서 안정화할 때의 IR 스펙트럼의 변화는 KBr 정제표면에 PZC의 n-Hexane용액을 도포하고 질소중에서 건조한 것을 사용하고 소정의 온도에서 승온속도를 1

℃/min로 하여 1시간 동안 단계적인 열안정화한 후 측정하였다. 상온방사하여 얻은 PZC 섬유 및 용융 방사된 PZC 섬유가 열처리를 1300 ℃ 이상에서 하는 동안에도 섬유의 형태를 유지시키기 위해서 안정화 공정화 시켰으며 안정화 조건은 DTA 분석에 의해서 공기 산화에 따른 발열피크의 범위에서 찾을 수 있었다.

안정화된 PZC 섬유를 Zr-혼성된 SiC 섬유로 전화시키기 위하여 열처리로서 질소 기류로 1300 ℃에서 질소를 0.2 L/min의 유속으로 흘려보내고 승온속도를 5 ℃/min으로 하여 1시간 동안 단계적인 열처리 실험을 행하였다.

2.7. 분석 및 물성 실험

합성된 PDS, PCS, PZC의 구조확인 및 열안정화에 따른 구조변화를 확인하기 위하여 Perkin Elmer Co. FT-IR Model 1750 spectrometer를 사용하여 KBr의 배합비를 200 대 1의 비율로 혼합하여 시편을 제조한 다음 파장범위 4000 cm<sup>-1</sup>~400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 32 scan하고 resolution을 4로 하여 분석하였다. 합성한 PCS 및 PZC의 화학 구조를 알아보기 위해 Bruker AM 360 <sup>29</sup>Si-NMR 기종으로 pulse width는 10 μsec, relaxation delay를 6 sec로 하고 용매는 CDCl<sub>3</sub>로 하여 분석하였다. PCS와 PZC의 분자량을 측정하기 위해서 UV detector가 부착된 Waters Model 150 GPC를 이용하여 분석하였고 이때 용매로는 THF를 사용하였으며 유속을 1.0 mL/min로 하고 시료의 농도를 1 mg/100 mL THF되게 제조하고 polystyrene 표준물질로 검량곡선을 작성하였다.

PCS와 PZC 섬유의 열안정성을 알아보기 위하여 열분해 및 산화실험을 하였으며 Dupont 9900 열중량 분석기(TGA)를 이용하였다. 분석 조건은 온도범위를 20~1500 ℃로 하고 승온 속도를 20 ℃/min로 하고 질소 및 공기 분위기하에서 무게 감량 등을 %로 측정하였다.

PZC 섬유의 기계적 물성은 Instron Test Machine(Model : Instron 4302)를 이용하여 측정하였다. 측정 시료 섬유의 가늘어진가닥을 종이 고정대의 양면에 에폭시 접착제를 부착시키고 24시간 건조하여 섬유가닥을 고정시켰다. 건조된 섬유는 Instron에 수직 방향으로 설치하고, 접선 방향으로 종이 고정대를 절단한 후에 head speed 2 mm/min, chart speed 200 mm/min에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지르코늄 혼성 폴리카르보실란 구조

PDS와 PCS, PZC의 구조를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 하였으며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 2950 cm<sup>-1</sup>, 2900 cm<sup>-1</sup>, 1400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 메틸기의 C-H 신축진동에 의한 흡수피크가 나타나고 있으며 1250 cm<sup>-1</sup>, 835 cm<sup>-1</sup>, 750 cm<sup>-1</sup>, 690 cm<sup>-1</sup>, 635 cm<sup>-1</sup> 부근에서 Si-CH<sub>3</sub> 흡수 피크가 나타나는 것으로 보아 PDS가 합성 되었음을 확인할 수 있었고, PCS에서는 600 cm<sup>-1</sup>~920 cm<sup>-1</sup>, 1020 cm<sup>-1</sup>과 1350 cm<sup>-1</sup>, 2100 cm<sup>-1</sup> 부근에서 각각 Si-CH<sub>3</sub>기, Si-CH<sub>2</sub>-Si와 Si-H기의 흡수피크를 확인할 수 있었으며 2900 cm<sup>-1</sup>, 2950 cm<sup>-1</sup>에서 methyl기의 C-H 신축진동에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 PCS가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 PCS에서 확인된 특성 피크 즉, 2100 cm<sup>-1</sup>, 1410 cm<sup>-1</sup>, 1355 cm<sup>-1</sup>, 1025 cm<sup>-1</sup>, 830 cm<sup>-1</sup> 부근에서 각각 Si-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, Si-CH<sub>2</sub>-Si기에 의한 흡수피크가 2900 cm<sup>-1</sup>과 1400 cm<sup>-1</sup>에서 보이고 1100 cm<sup>-1</sup> 주위의 밴드에서 알콕시 그룹의 C-O 신축진동에 의한 피크가 나타남으로써 PZC의 주요 결합을 확인할 수 있었다.

Figure 3에 PCS의 <sup>29</sup>Si-NMR을 한 결과를 나타내었다. PCS의 경우 고분자 구조 단위인 SiC<sub>4</sub>, SiC<sub>3</sub>H에 의한 두 개의 피크가

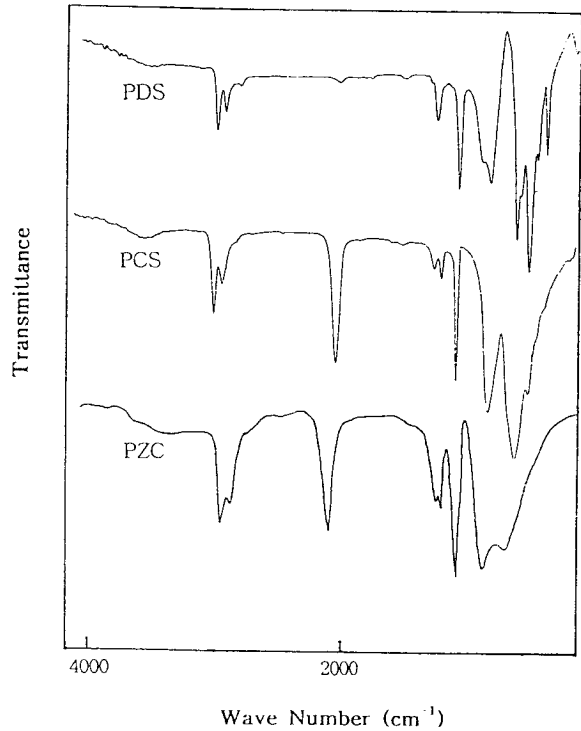


Figure 2. FT-IR spectra of PDS, PCS and PZC.

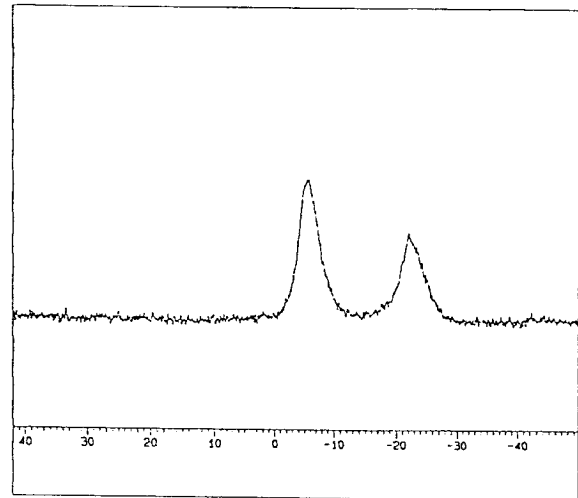


Figure 3. <sup>29</sup>Si-NMR spectrum of PCS.

-0.8, -17.6 ppm에 각각 나타나는 것으로 보아 이들의 결합을 확인할 수 있었으며 Figure 4에 나타난 <sup>29</sup>Si-NMR분석 결과를 보면 PZC의 구조는 SiC<sub>4</sub>, SiC<sub>3</sub>H를 나타내는 두 개의 피크는 비슷한 범위에서 확인 되었고 새로운 피크가 10 ppm에서 나타났다. 이 피크는 PZC 고분자 내의 SiC<sub>3</sub>O 단위를 나타내는 것으로서 PCS와는 다른 양상을 보이고 있음을 확인할 수 있었다.

Gel permeation chromatography(GPC) 분석결과 합성한 PZC의 평균 분자량은 최저 1000~2410이었으며 분자량의 분포를 나타내는 분산도(Mw/Mn)는 합성조건에 따라 최저 1.53에서 최고 2.4였다. PZC의 분자량 범위는 PCS와 Zr 알콕사이드와의 반응비, 중합 시간에 따라 증가했으며 PZC의 합성조건 및 평균분자량, 중량 평균 분자량 및 분자량의 분산도를 Table 2에 나타내었다. Table 2

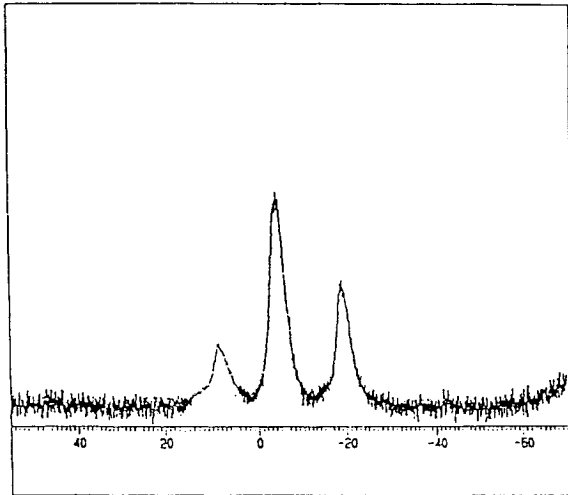


Figure 4.  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectrum of PZC.

Table 2. Properties of PZC Polymer

PZC	Mn	Mw	Mw/Mn	Spinnability
PZC-1	1000	1537	1.53	Good
PZC-2	1270	2413	1.90	Good
PZC-3	1430	3146	2.20	Poor
PZC-4	2410	5543	2.28	Unspinnable
PZC-5	1380	3132	2.27	Poor
PZC-6	1580	3792	2.40	Poor
PZC-7	1410	2791	1.98	Good
PZC-8	1570	3312	2.11	Poor

에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 PCS와 Zr 알콕사이드와의 반응비[Zr(OBu)<sub>4</sub>/PCS]가 10 wt %에서 20 wt %로 변화를 주어 실험한 결과 합성된 PZC의 분자량은 반응비가 높아질수록 전체적으로 증가하였다. 또한 반응시간, 반응온도가 증가되면서도 분자량은 증가하였다. 그러나 고분자량의 분산도는 합성조건에 따라 특히 반응비가 15 wt %, 20 wt %인 경우에는 분산도가 2보다 크게 나타났다.

### 3.2. 지르코늄 혼성 폴리카르보실란(PZC) 섬유제조 결과

가장 우수한 성형성을 나타내는 합성조건을 찾고 그 합성조건하에서 합성된 PZC의 특성을 알아보기 위해 용융방사 실험을 행하였다. 전구체가 방사가 가능하려면, spinnerette capillary 토출구와 winding 장치사이에서 끊기지 않는 필라멘트를 형성할 수 있어야 한다. 만일 용융온도가 너무 높으면 방사할 때 dropping되어, 필라멘트를 형성할 수 없거나 섬유의 모양이 spinnerette capillary 모양에 따라 단면이 형성되지 않고 찌그러지게 된다.

PZC 고분자의 용융방사성은 Table 1에서 나타난 합성조건을 볼 때 Zr 알콕사이드와 PCS와의 반응비가 10%로서 반응온도가 400 °C일 때 반응시간이 2시간인 경우, 반응온도 420 °C에서 2시간 반응한 경우와 반응온도가 420 °C에서 4시간 반응할때의 PZC의 필라멘트 섬유가 방사 노즐 출구에서 권취기 까지 끊기지 않는 현상을 보였으며 합성조건이 3, 5, 6, 8 일 때 합성된 PZC인 경우는 필라멘트가 형성은 되지만 방사도중에 자주 끊겨서 연속적으로 섬유화하는 데는 부족한 성질을 지녔다. 460 °C에서 2시간 반응하여 얻은 PZC-4인 경우는 방사기 노즐의 출구에서 필라멘트가 형성되지

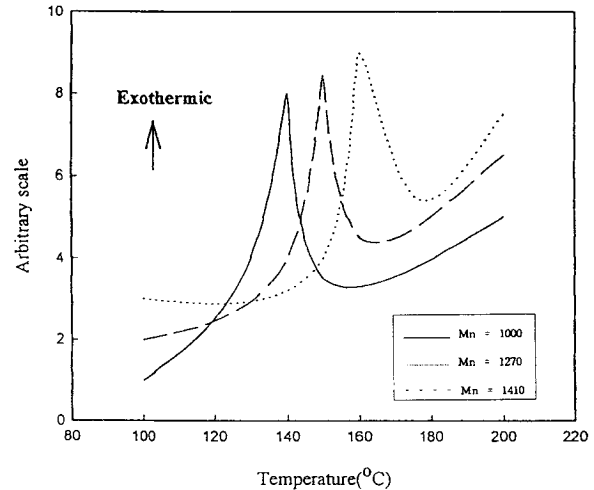


Figure 5. The exothermic peak by curing in DTA of PZC in air.

않는다. 섬유화가 잘되는 PZC-1, 2, 7인 경우는 평균분자량이 1000, 1270, 1410이며 분산도가 각각 1.53, 1.90, 1.98이었다. 반면 연속적인 섬유화가 이루어지지 않는 PZC-3, 5, 6, 8인 경우에는 평균 분자량 분자량은 1430에서 1580까지이고 분산도도 2.20에서 2.40으로 매우 높은 편이었으며 아예 섬유화가 되지 않는 PZC-4인 경우는 평균 분자량이 2410이고 분산도가 2.28이었다. 이로써 고분자의 성형상을 알아보기 위한 섬유화 실험으로부터 내린 결론은 PZC 고분자는 수평균이 1400 이하, 분산도가 2보다 작은 경우에 고분자의 성형성, 특히 섬유로의 방사성이 우수하였다.

### 3.3. 안정화 PZC 섬유 특성

#### 3.3.1. 공기중 열처리에 의한 PZC의 변화

고분자를 성형하고 이를 고온에서 열처리하여 성형체를 유지 시켜주는 매우 중요한 공정이 공기중에서 열처리하여 안정화를 시키는 것이다. 섬유의 방사성이 우수한 PZC-1, 2, 7을 이용하여 섬유화하고 이들을 공기중에서 시차열분석(DTA)의 결과를 관찰한 후 불용화 온도 범위를 정하였다. Figure 5에 나타낸 것과 같이 모든 고분자에서 140 °C에서 200 °C 사이에 피크를 확인할 수 있었다. 이 발열피크 온도는 PZC의 분자량이 증가함과 더불어 고온쪽으로 이동되는 것을 확인하였다. 이 발열피크는 공기중에서 산화시 발생하는 피크로서 안정화 공정 조건을 정할 수 있다.

Figure 6~8은 공기중 140 °C에서 200 °C까지의 각 온도에서 열처리한 PZC의 적외선 분광 분석으로부터 구한 Si-H 결합(2100  $\text{cm}^{-1}$ , 신축진동), Si-O-Si 결합(1080  $\text{cm}^{-1}$ , 신축진동) 및 Si-CH<sub>2</sub>-Si 결합 (1350  $\text{cm}^{-1}$ , C-H 변각진동)과 Si-CH<sub>3</sub> 결합(1400  $\text{cm}^{-1}$ , CH<sub>2</sub> 부대칭 변각 진동)의 변화를 각각 C-H 결합(2950  $\text{cm}^{-1}$ , 신축진동)에 대한 흡광도비를 나타낸 것이다. 모든 PZC 고분자의 경우에서 가열온도의 상승에 의한 Si-H 결합의 감소 및 Si-O-Si 결합의 증가가 확인되었다. 한편 Figure 8에서는 Si-CH<sub>2</sub>-Si 결합 및 Si-CH<sub>3</sub> 결합은 모든 경우에 같은 양상으로 가열온도의 상승에 따라 어느 정도는 감소하지만 큰 변화는 확인할 수 없었다. Si-C-O 섬유의 전구체 물질인 폴리카르보실란의 불용화 경우에도 Si-H 결합과 산소의 반응에 의한 Si-O-Si 결합의 생성 및 Si-H 결합과 Si-H 결합과 공기중 수분의 반응에 의해 생성된 Si-OH 결합간의 탈수축합에 의해 Si-O-Si 결합의 생성이 주요한 반응이라는 보고가 있다. 상기의 PZC를 공기중 가열처리에 의한 안정화공정도 폴리카르보실란의 경우와 거의 동일한 양상을 보임이 사료된다. Figure 6과 7에서 볼 수 있듯이 Si-H 결합 및 Si-O-Si 결합의

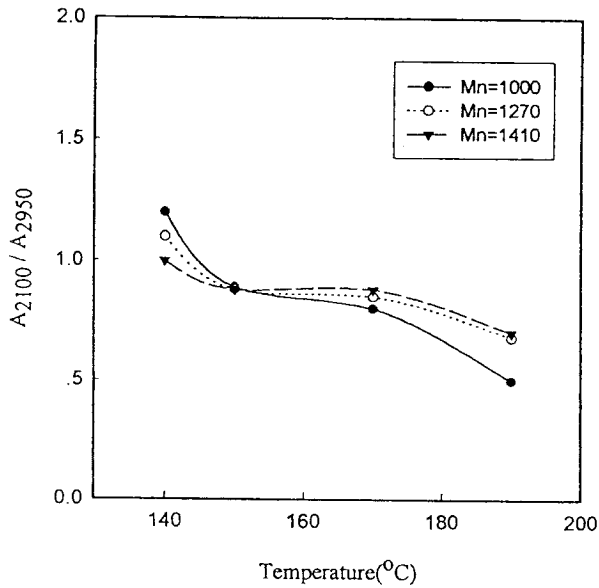


Figure 6. The changes in IR absorption at 2100  $\text{cm}^{-1}$ (Si-H) bond based on the absorption at 2950  $\text{cm}^{-1}$ (C-H) bond.

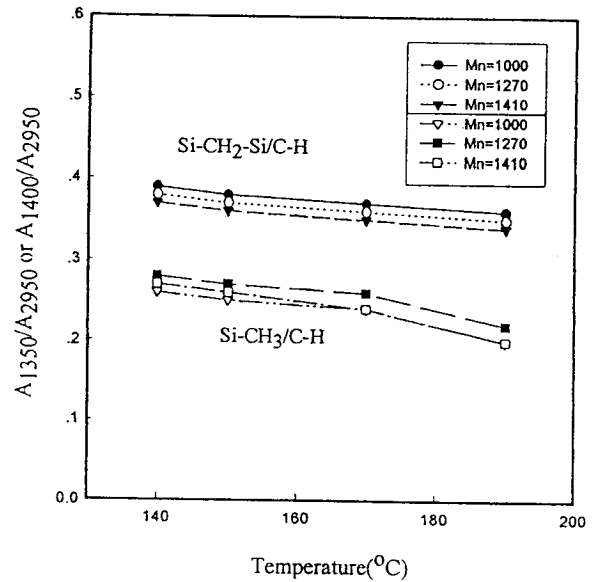


Figure 8. The changes IR absorption at 1350  $\text{cm}^{-1}$ (Si-CH<sub>2</sub>-Si bond) and 1410  $\text{cm}^{-1}$ (Si-CH<sub>3</sub> bond) based on the absorption at 2950  $\text{cm}^{-1}$ .

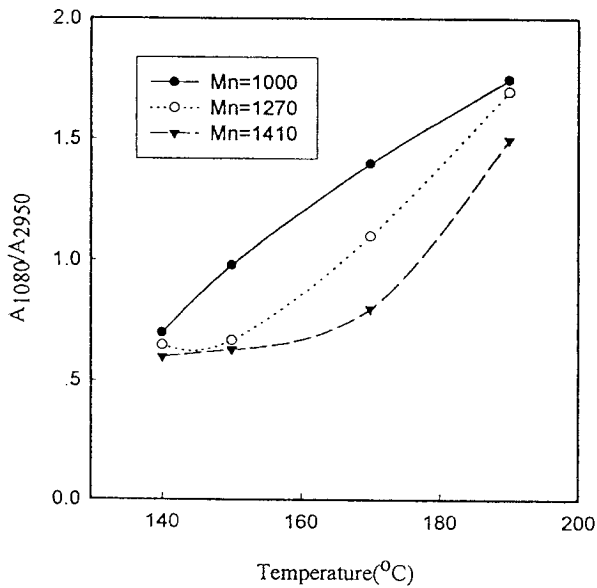


Figure 7. The changes in IR absorption at 1080  $\text{cm}^{-1}$ (Si-H) bond based on the absorption at 2950  $\text{cm}^{-1}$ (C-H) bond.

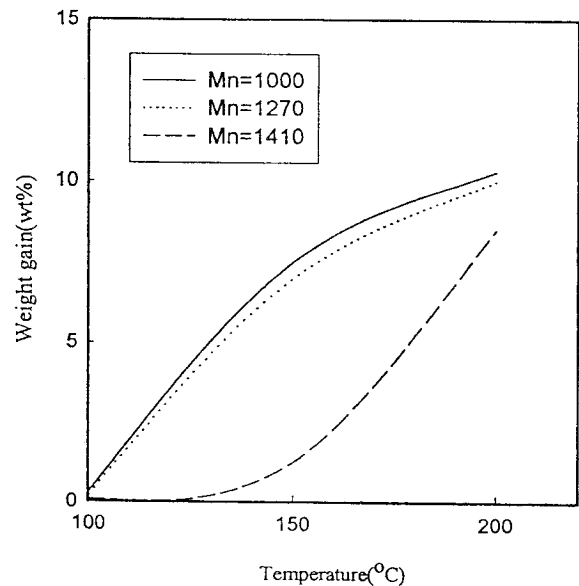


Figure 9. Weight gain of PZC by curing in air.

변화는 Figure 5에 나타난 시차열분석의 결과에 의한 발열개시 온도 부근에서 급변한 구조상의 변화에 의해 고온에서 일어나고 있음을 알았다. Figure 9에는 각 PZC를 공기중 일정한 승온속도(1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )로 열처리한 경우의 중량변화를 나타내었다. 각각의 고분자의 발열개시 온도 부근에서 중량 증가가 급변하고 있음을 알았다. 분자량이 큰 고분자의 경우에는 보다 고온에서 산소가 도입되고 동일한 조건에서는 분자량이 작은 경우와 비교하여 산소의 도입량은 작아진다. PZC는 전구체 물질인 폴리카르보실란과  $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ 의 가교반응에 의해 고분자량화 되고 앞서 서술한 산소의 도입만으로는 즉 산화반응에 의해서 입체적인 장애가 크게 일어나고 있는 것으로 사료된다.

각각의 PZC를 공기중에서 140  $^{\circ}\text{C}$ 에서 190  $^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리한 경우 겔 분율을 Figure 10에 나타내었다. 안정화 처리한 PZC의 겔분율은 시료 1 g을 상온에서 tetra hydro furane(THF)에 용해시키고 3시간 방치후 여과 건조시켜서 얻어진 불용성분의 중량을 측정하였다. 발열이 시작되는 온도에서부터 급격히 겔화가 진행되고 있음을 확인 할 수 있었다. 이 변화는 Figure 6과 7에 나타난 구조변화와 함께 Figure 9에 나타난 중량변화와 양호하게 대응하고 있다. 이상의 결과로부터 PZC를 공기중에서의 열처리는 고분자중의 Si-H 결합이 공기중의 산소와 반응하여 고분자 주쇄사이에 Si-O-Si 결합으로부터 생긴 가교 구조가 형성되어 안정화 PZC 고분자가 형성됨을 알았다.

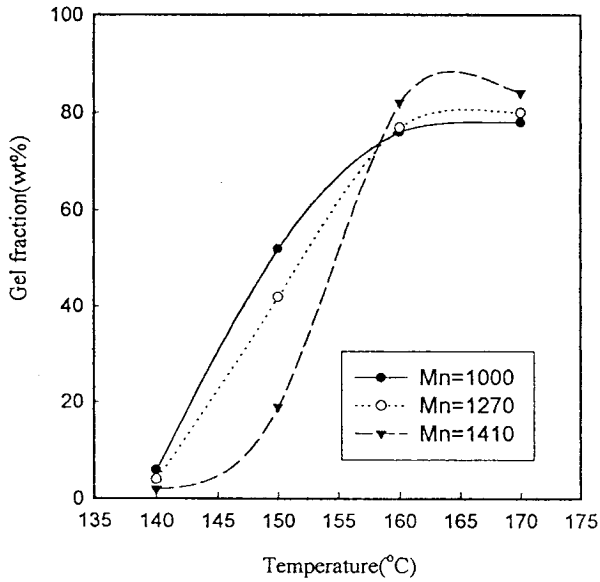


Figure 10. The change in gel fraction of PZC by curing in air.

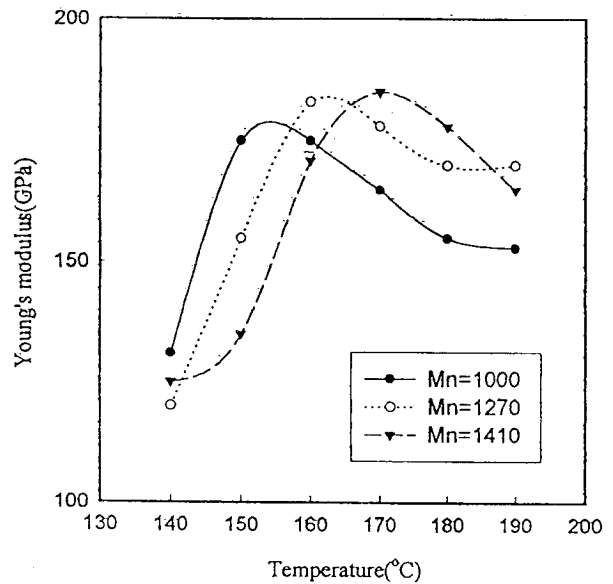


Figure 12. The relationship between the curing temperature of PZC fiber and Young's modulus of PZC ceramic fiber obtained by heating the cured PZC ceramic fiber at 1300 °C in N<sub>2</sub>.

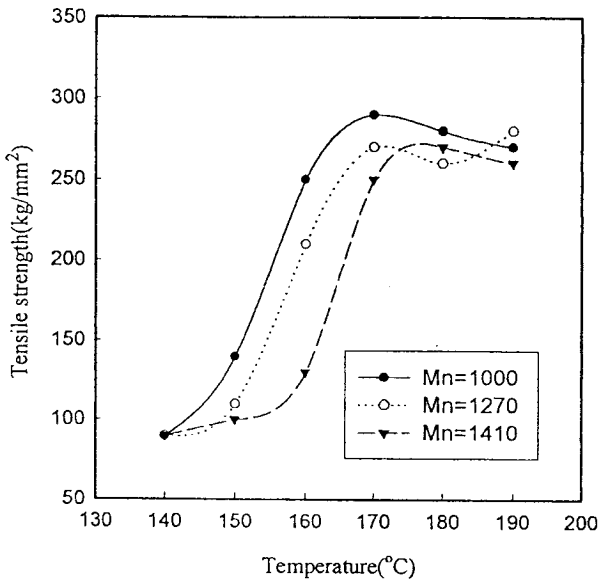


Figure 11. The relationship between the curing temperature of PZC fiber and tensile strength of PZC ceramic fiber obtained by heating the cured PZC ceramic fiber 1300 °C in N<sub>2</sub>.

3.3.2. 섬유특성에 미치는 안정화의 영향

PZC 고분자의 용융방사에 의해 얻어진 섬유를 공기중에서 각 온도에서 안정화하고 불활성 기체인 N<sub>2</sub> 분위기에서 1300 °C에서 연속적으로 소성시켜 얻어진 PZC 세라믹 섬유의 인장강도 및 인장탄성률과 상기에서 실험한 안정화 열처리 온도와의 관계를 Figure 11과 12에 나타냈다. 이 안정화 열처리 온도는 Figure 10에 나타낸 겔분율과 밀접한 관계를 갖고 있고 어떤 PZC 고분자 섬유를 사용하는 경우에도, 얻어진 PZC 세라믹섬유의 인장강도는 안정화 섬유의 겔분율이 50 wt % 이상되는 열처리 온도에서 크게 증가하고 70 wt %에서 최대가 되고 있음을 알았다. 또한 겔분율이 70 wt % 이상이 되고 보다 고온에서의 안정화 열처리에서 얻어진 PZC 세라믹 섬유의 인장강도는 거의 변화가 없고 일정하였다. 한

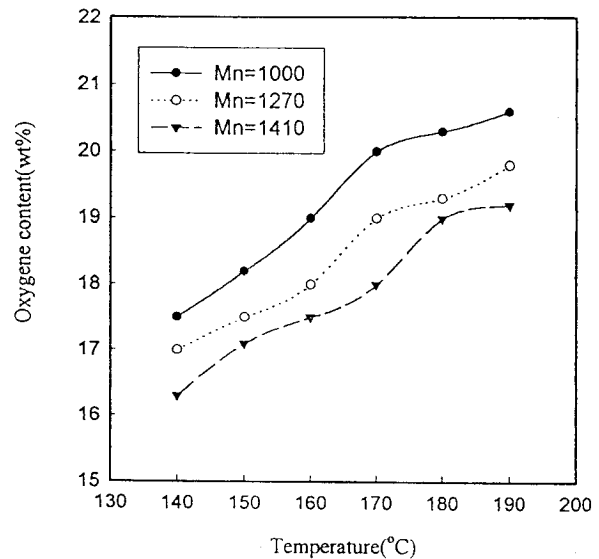


Figure 13. The relationship between curing temperature of PZC fiber and oxygen content of PZC ceramic fiber obtained by heating the cured PZC ceramic fiber at 1300 °C in N<sub>2</sub>.

편 인장 탄성률은 겔분율 40 wt % 이상이 되는 불융화 온도에서 증가하였고 60~75 wt %인 경우에 최대값을 나타내었다. 또한 그 이상의 온도에서는 값이 현저하게 낮아지고 있음을 알았다. 이와 같이 인장강도와 인장 탄성률이 최대가 되는 그때의 안정화 온도는 각각 다르게 나타났다. 폴리카르보실란을 전구물질로 하는 Si-C-O 섬유의 경우에서도 우수한 인장강도와 인장 탄성률을 갖도록하는 안정화 조건에 각각 어느 일정한 범위가 존재한다는 보고가 있다[10]. 여기에 따르면 Si-C-O의 인장 탄성률은 최고의 인장강도를 나타내는 안정화 온도보다 낮은 온도에서 안정화 한 경우에 최고 값을 나타내고 PZC 세라믹 섬유의 경우도 이와 비슷하였다. 한편 Si-C-O 섬유의 인장강도는 어느 일정한 온도에서 안정

화한 경우 최고값을 나타냈고 그 이상의 온도에서 안정화한 경우에는 현저하게 낮아지는 경향이 있지만 PZC 세라믹 섬유는 앞서 서술한 것처럼 안정화의 겔분율이 70 wt % 이상이 되고 보다 높은 고온에서의 안정화 처리에 대해서도 거의 변화가 없이 일정한 값을 갖는 것으로 보아 양 섬유의 성능에 대한 안정화의 영향은 다르게 나타나는 것으로 사료된다.

안정화 온도와 얻어진 PZC 세라믹 섬유의 산소 함유량과의 관계를 Figure 13에 나타냈다. 어떤 PZC를 사용한 경우에도 안정화 온도가 증가함에 따라 산소 함유량은 증가하였다. 또한 분자량이 크고 공기중에서의 열처리에 의한 중량증가가 작은 PZC를 이용한 PZC 세라믹섬유의 경우에 산소함유량은 동일한 안정화 온도조건에서 작게 나타났다. 또한 이들 결과와 Figure 12의 결과와 비교해 보면 PZC 세라믹 섬유의 인장 탄성률은 산소함유량이 18 wt %에서 최대값을 나타내었다. PZC 세라믹 섬유의 역학적 특성은 전구체 물질인 PZC 섬유의 안정화 온도에 좌우되고 그 최적 안정화 온도는 PZC의 분자량에 따라 달라지게 됨을 알았다. PZC의 공기중에서의 열처리는 분자중에 Si-H 결합이 공기중의 산소와 반응하고 고분자 주쇄에 Si-O-Si 결합으로된 가교 구조가 형성되어 안정화된 고분자가 발열을 동반하면서 생성한다. 이들의 변화는 PZC의 분자량이 큰 것일수록 고온에서 일어나고 동일 조건하에서는 분자량이 큰 고분자 쪽이 산소 흡수량이 작게 나타났다. PZC를 용융방사하여 얻어진 고분자 섬유는 공기중에서 열처리하여 안정화하는 것에 의해 겔분율이 증가한다. 이러한 겔분율의 증가와 더불어 PZC 세라믹 섬유의 인장강도도 증가하였다. PZC 세라믹 섬유가 우수한 인장 강도를 나타내는 것은 안정화 섬유가 일정한 겔분율을 갖는 것이 필요하다는 것을 알았다. 한편, 인장탄성률은 인장강도의 경우와 동일하게 안정화 섬유의 겔분율의 증가에 의해 증대하지만 PZC 세라믹 섬유의 산소함유량의 영향을 받기 쉽다는 것을 알았다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 유기 규소계 프리세라믹 고분자로서 열적 안정성을 향상시키고 우수한 성형성을 보유하는 새로운 지르코늄 혼성 폴리카르보실란을 합성하였다. 이를 열안정화 및 열처리를 거쳐 새로운 기능성 세라믹스 재료를 합성하였으며 이들을 세라믹화 하는 동안의 프리세라믹 고분자의 구조 및 조성 변화와 산화 안정성, 기계적 특성 등을 고찰하고 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 탄화규소계 고분자인 폴리카르보실란의 열적 안정성 및 세라믹 수율을 증가시키기 위해 Si-C 결합사이에 지르코늄을 공유시켜 유기 금속 고분자인 지르코늄 혼성 폴리카르보실란을 합성하였다.

2) 합성된 지르코늄 혼성 폴리카르보실란을 250~270 °C 사이에서 용융방사하여 섬유화 하였으며 PZC 고분자의 평균 분자량이 1000에서 1400이하, 분산도가 2보다 작은 경우에 방사성이 우수하였다.

3) 프리 세라믹 고분자를 성형하고 이를 고온에서 열처리 하여도 성형체를 유지시켜주는 안정화 공정을 섬유에 대해 공기중 산화 방법으로 140 °C에서 200 °C 사이에서 수행하였다. PZC 세라믹 섬유의 역학적 특성은 전구체 물질인 PZC섬유의 안정화 온도에 좌우되고 그 최적 안정화 온도는 PZC의 분자량에 따라 달라지게 됨을 알았다. PZC 세라믹 섬유가 우수한 인장 강도를 나타내기 위해서는 안정화 섬유가 일정한 겔분율을 갖는 것이 필요하다는 것을 알았다.

#### 감 사

본 논문은 1998년도 한국과학재단 핵심 전문 연구과제 연구비 지원(과제번호 : 971-1104-024-2)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi and M. Imur, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2469(1978).
2. Y. Hasegawa, J. Hayashi and S. Yajima, *ibid.*, **15**, 720(1980).
3. Y. Hasegawa, *ibid.*, **18**, 3633(1983).
4. Y. Hasegawa and K. Okamura, *ibid.*, **21**, 321(1986).
5. Y. Hasegawa, *ibid.*, **24**, 1177(1989).
6. S. Yajime, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A294**, 419(1980).
7. K. Okamura, S. Sato, T. Matsuzawa and Y. Hasegawa, *ACS Polym. Reprints*, **25**, 6(1984).
8. S. Yajima, T. Shishido, K. Okamura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1060(1990).
9. S. Yajima, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1349(1981).
10. 市川 宋, 寺西春夫, 石川海功, *日化*, No. 4, 696(1987).