

## SiC의 Precursor Polycarbosilane의 합성 (II)

한 철 · 이형복 · 정윤중

명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1988년 6월 4일 접수)

---

### Synthesis of Polycarbosilane for SiC Precursor (II)

Chul Han, Hyung - Bock Lee and Yun - Joong Chung

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

(Received June 4, 1988)

#### 요 약

Polydimethylsilane 으로부터 열분해 반응온도인 450°C에서 반응시간을 변화시켜 Polycarbosilane 을 합성하여 IR, NMR, UV 및 GPC 분석을 하였다. 평균분자량 Mn은 반응시간의 변화에 따라 비례적으로 증가되며 온도 420°C, 48시간의 조건에서 합성된 Polycarbosilane 의 평균분자량은 700 정도로서 중합도 n=20의 쇠상구조 이었다. 이때 생성물의 수율은 약 72% 이었다.

#### ABSTRACT

Polycarbosilane was synthesized from polydimethylsilane at 420°C, pyrolysis temperature with various times. And IR, NMR, UV, and GPC were detected. Average molecular weight Mn was increased proportionally with the reaction time. Average molecular weight of polycarbosilane was about 700(n=20), which has chain structure and the product yield was 72%.

#### 1. 서 론

유기금속 고분자는 현재 유기금속 화학으로 발전되면서 유기화학과 무기화학에 이은 제 3의 화학이라는 새로운 영역에 이르고 있다. 유기금속 고분자로 부터 섬유질이나 소결재료를 제조하는 것은 유기물질로 부터 탄소재료를 얻는 개념과 유사하며,<sup>1)</sup> 유기용매에 용해되어 섬유질이나 박막으로 되는 유기물 특성과 마찬가지로 무기물질로 부터 섬유를 제조할 수 있는 중간 생성물인 precursor를 합성하는 방법 또한 개념과 이론에서 일치한다. 지금까지 알

려진 SiC 섬유와 precursor인 polycarbosilane에 대한 합성은 dimethyldichlorosilane을 출발물질로 탈염시켜 autoclave에서 열분해함으로써 합성하였다.<sup>2)</sup> 한편 silane류를 일단 cyclohexasilane으로 만든 후 autoclave 및 열처리조제를 첨가하여 유기규소 고분자를 합성하는 방법도 알려져 있다.<sup>3-5)</sup> 본 연구에서는 dimethyldichlorosilane을 탈염시켜 얻은 polydimethylsilane을 전보에서<sup>6)</sup> 발표한 열분해 방법에 따라 420°C를 최적반응온도 조건으로 선정하고 이 온도에서 반응시간을 2, 4, 16, 25 및 48시간으로 변화시켜 polycarbosilane으로 열분해할 때의 보다

나은 합성조건을 규명하였으며 합성된 polycarbosilane에 대하여 IR, UV, NMR 및 GPC를 측정하였다.

2. 실험

Polycarbosilane은 dimethyldichlorosilane을 Na로

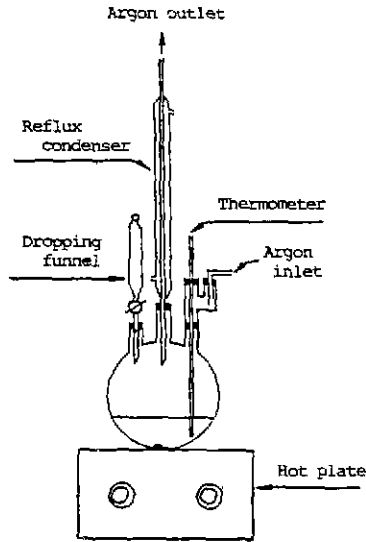


Fig.1 Reaction apparatus of polydimethylsilane.

탈염시켜 Fig 1과 같은 장치에서 합성하였다.<sup>8-10)</sup> 이때 사용된 출발원료에 대한 일반사항은 Table 1과 같다.

위에서 합성된 polydimethylsilane 분말을 Fig.2의 장치내에 있는 용기에 담고 반응장치 내를 Ar gas로 충분히 분위기 조절 후 가열하여 열분해시켰다. 이때의 승온 속도는 15°C/hr로 하였으며 응축되지 않고 증발하는 생성물의 손실을 최소화 하기위해 Ar 가스의 주입속도를 0.5 cc/sec로 일정하게 조절하였다. 생성된 polycarbosilane의 포집을 용이하게하고 포집효율을 높이기위하여 응축포집기와 냉각장치가 서로 수직되도록 하였다. 고분자화하기위한 열분해온도는 前報의 결과에서 구조 및 분자량에서 가장 좋은 polycarbosilane의 합성특성을 보인 반응온도를 420°C로 하여 이 온도에서 반응시간을 2, 4, 16, 25, 48 시간 변화시켜 최적 열분해 조건을 규명하였다.

3. 결과 및 고찰

Polydimethylsilane의 합성여부는 前報의 IR, XRD 및 열분석 결과와 동일하다. 다만 SEM 분석결과는 Fig.3과 같으며 일정한 형태를 갖추지 않은 20 μm 크기의 섬유상 결정이 잘 발달되어 있다. 이때의 결정은 polydimethylsilane, X(ME<sub>2</sub>Si)<sub>n</sub>X(XiCH<sub>3</sub>)와 동일한 형태로 전보의 XRD 결과에서 확인되었다. Polydimethylsilane을 열분

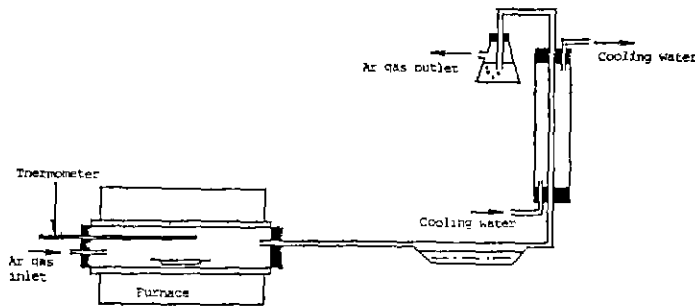


Fig.2 Apparatus of synthesis for polycarbosilane.

Table 1. Information of Used Raw Materials.

Mat.	chemical formation	Purity	supplies	grade
dimethyldichlorosilane	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	98.0	SIGMA	S.G
Xylene	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99.9	TEDIA	S.G
Sodium	Na	99.0	BHD chemical	G.P.G

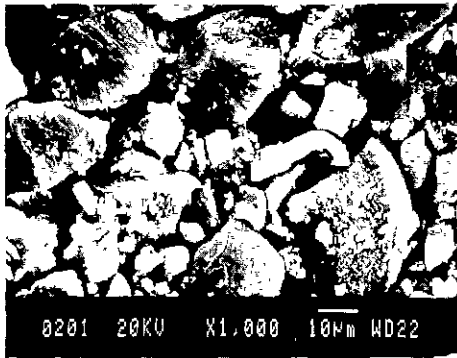


Fig. 3. Scanning electron micrograph of polydimethylsilane.

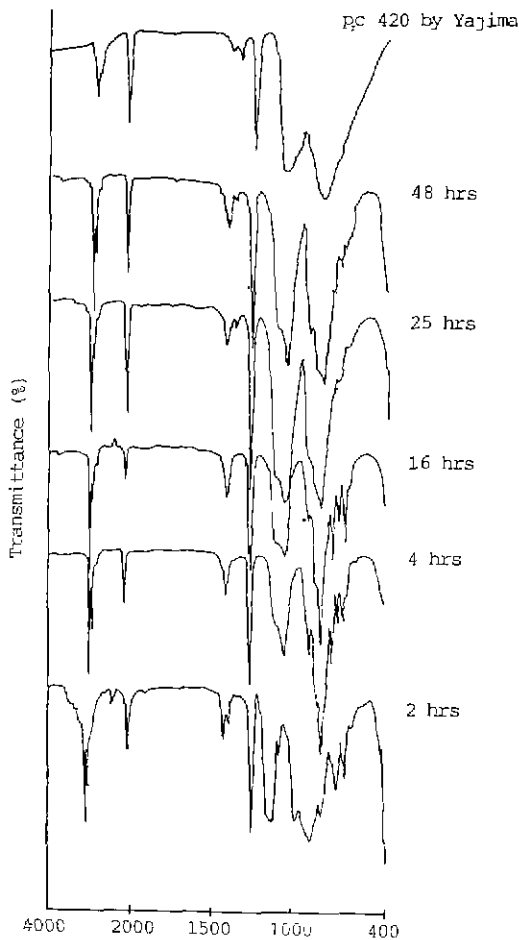


Fig. 4 IR spectra of polycarbosilane synthesized at various reaction time.

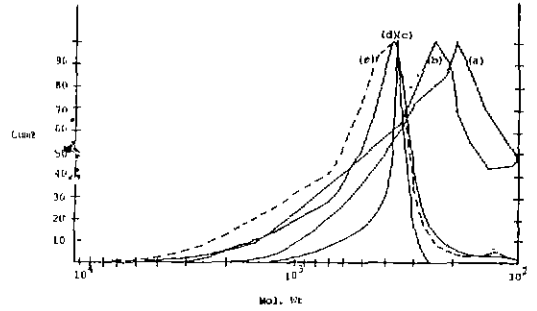


Fig. 5 Molecular weight on various reaction times. (a) 2 hrs, (b) 4 hrs, (c) 16 hrs, (d) 25 hrs, and (e) 48 hrs.

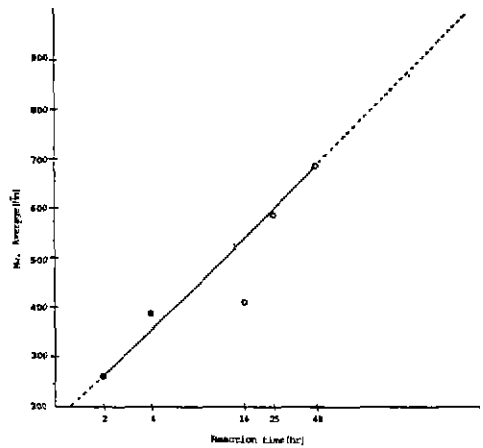


Fig. 6 Plot of molecular weight ( $\bar{M}_n$ ) vs reaction time.

해온도 420°C에서 시간에 따라 변화시켜 IR 분석한 결과는 Fig. 4와 같다. 반응시간의 증가에 따라 2100 cm<sup>-1</sup>의 C-H 신축진동이 뚜렷히 나타나고 있으며 Yajima<sup>8-9)</sup>가 합성한 polycarbosilane과 같다.

또한 1050 cm<sup>-1</sup>부터 700 cm<sup>-1</sup>부근의 Si-Me 흡수띠는 반응시간이 길어짐에 따라 넓게 나타나고 있어 polycarbosilane의 특성을 명확히 보이고 있다. 열분해 온도 420°C에서 시간변화에 따른 분자량의 증가 추세를 Fig. 5와 같으며, 시간이 길어짐에 따라 생성 polycarbosilane의 분자량 분포가 균일해지며 또 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 반응시간 2시간 및 4시간에서는 분자량 분포가 매우 넓은 범위에 걸쳐있어 최고치로부터의 편차가 심하다. 그러나 16시간, 25시간 및 48시간으로 반응시간이 증가되면서 그 편차가 심하지 않고 고른 분포를 보이고 있어 고분자화의 정도를 추측할 수 있다. 이상의 분포도에 의

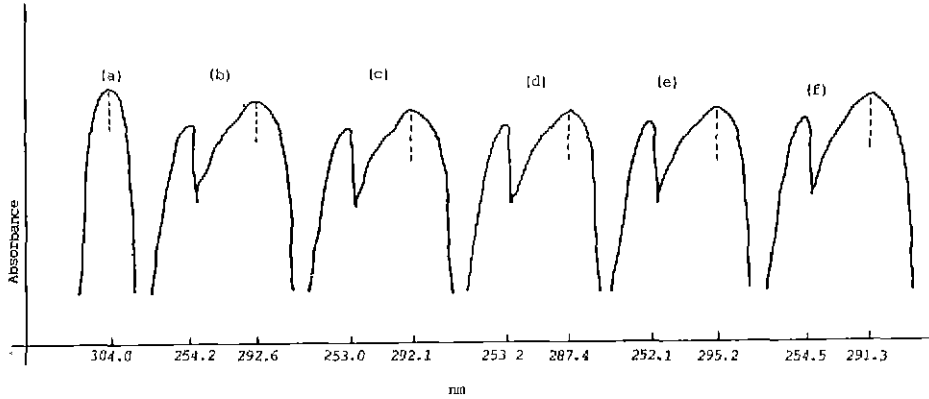


Fig.7 U.V. absorption spectra of (a) polydimethylsilane (b) 2 hrs, (c) 4 hrs, (d) 16 hrs, (e) 25 hrs, and (f) 48 hrs.

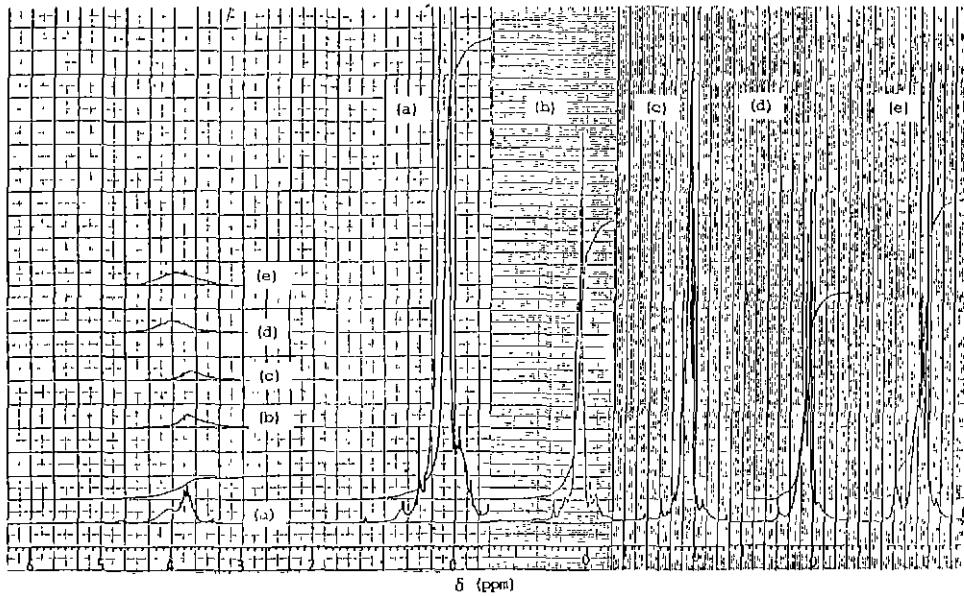


Fig.8 NMR spectra of the variable time at (a) 2 hrs, (b) 4 hrs, (c) 16 hrs, (d) 25 hrs, (e) 48 hrs.

한 반응시간별 평균분자량  $\bar{M}_n$ 의 증가추세는 Fig.6과 같이 시간의 증가에 따라 분자량이 비례적으로 변화되고 있음을 알 수 있다.

또한 생성물의 수율은 본 실험 조건의 전 반응시간에 걸쳐 거의 같아 약 72%로 Curtis등의 결과와 비교하면 높다.<sup>11-12)</sup> Polycarbosilane을 합성하기 위한 반응시간별 UV spectrum은 Fig.7과 같으며 합성된 polycarbosilane은 반응시간 변화에 따라 거의 동일하게 250nm 및 290 nm 부근에서 peak를 나타내고 있다. 이

것은 polydimethylsilane의 304 nm와 비교하면 알 수 있으며 이 결과는 West의 보고<sup>13)</sup>와 일치하는 것으로 polycarbosilane의 형성을 확인할 수 있다. 일반적으로 linear system을 하고 있는 polysilane은 고분자화됨에 따라 Si chain의 길이가 감소되어 UV 흡수는 더욱 짧은 파장쪽으로 움직이며 구조내에  $\pi$ -electron을 함유하지 않는다. 더우기 cyclic System 즉  $(-Me_2Si-)_n$ 일 경우에도 중합도 n이 증가할수록 UV 흡수는 짧은 파장쪽으로 옮겨가고 있다. 그러니 linear system일 경우 같은 수의 Si

원자를 함유한다면 주 결합 이외의 branch에서 UV 흡수가 일어나 더욱 짧은 파장쪽으로 이동한다.<sup>13)</sup> 따라서 polydimethylsilane의 340 nm peak가 열처리에 따라 292 및 254 nm로 이동됨은 중합도가 증가됨에 따라 UV 흡수 peak가 짧은 파장에서 나타나는 것으로 permethyl polysilane에 대한  $n - \nu_{\max}$ 결과와 비교하면 본 실험에서 합성된 polycarbosilane은  $n=20$ 인 chain structure로 추정되어 진다. 반응시간에 따른 생성물의 NMR 분석은 Fig.8과 같으며 NMR 활성핵 주위에 있는 전자의 분포상태에 따라 가리워지는 정도가 달라짐으로 부터 화학결합의 성질변화를 확인할 수 있다. 시간변화에 따라 화학적 이동  $\delta$ (ppm)를 추적한 결과  $\delta=3.8$ 에서 Si-H,  $\delta=0.2$ 에서는 Si-Me,  $\delta=-0.2$ 에서는 Si-Me와 Si-CH<sub>2</sub>의 가리워짐 효과가 각각 나타나고 있다.  $\delta=3.8$ 의 Si-H 결합의 peak 강도 면적변화에 따라 평균변화에 따라 평균 분자량  $\bar{M}_n$ 값이 커지고 있음도 알 수 있으며 또한 Si-H/C-H의 '비'가 시간의 증가와 함께 커지고 있는 것으로 보아 이러한 사실을 더욱 확실히 알 수 있다.

#### 4. 결 론

합성된 polydimethylsilane을 420°C에서 반응시간 변화에 따라 열분해시킬 때 시간이 증가됨에 따라 평균분자량은 비례적으로 변하며 반응시간 48시간에서의 평균분자량  $\bar{M}_n$ 은 약 700이었으며 생성 polycarbosilane의 수율은 72%이었다. 또한 chain structure를 이루는 polysilane의 중합도  $n=20$ 이었다.

#### REFERENCES

1. Basil E. Walker, Jr., Roy W. Rice, Paul F. Becher, Barry A. Bender, William S. Coblentz, "Preparation and Properties of Monolithic and Composite Ceramics Produced by Polymer Pyrolysis", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **62** (8) 916-92 (1983).
2. Seishi Yajima, "Special Heat-Resisting Materials from Organometallic Polymers", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **62** (8) 893 (1983).
3. C. L. Schilling, JR., J. P. Wesson, T. C. Williams, "Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide", *J. Polym. Sci., Polym. Symposium.* **70** 121-128 (1983).
4. J. P. Wesson, T. C. Williams, "Organosilane Polymers, II. Poly(ethylmethyl-co-Dimethylsilylene) and Poly(methylpropyl-co-Dimethylsilylene)", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18** 959-65 (1980).
5. J. P. Wesson, T. C. Williams, "Organosilane Polymer. III. Block Copolymers", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19** 65-72 (1981).
6. S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, "Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength", *Chem. Lett.*, 931-934 (1975).
7. 한 철, 한인섭, 이형복, 정윤중, "SiC의 Precursor Polycarbosilane의 합성", *한국요업학회지*, **25** (1) 49-53 (1988).
8. S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, "Simple Synthesis of the Continuous SiC Fiber with High Tensile Strength", *Chem. Lett.*, 9 551-5654 (1976).
9. S. Yajima, Y. Masegawa, J. Hayashi, M. Imura, "Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength and High Young's Modulus", *J. Mat. Sci.*, **13** 2569-2579 (1978).
10. J. P. Wesson, T. C. Williams, "Organosilane Polymers, I. Poly(dimethylsilane)", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17** 2833-43 (1979).
11. S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, "Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor", *Nature.*, **272** 525-527 (1978).
12. Curtis L. Schilling, Jr, John P. Wesson, Thomas C, "Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62** (8) 912-915 (1983).
13. Robert west, Andris Indriksons, "Cyclic Polysilane, VI. Bicyclic and Cage Permethylopolysilanes", *J. Am. Chem. Soc.*, **94** 17 August 23, 6110-6115 (1972).