

## 탄화규소의 전구체로서 Polycarbosilane의 합성 및 물성 비교 연구

문 교 태 · 민 동 수 · 임 현 성\* · 김 동 표

충남대학교 정밀공업화학과, \*한국화학연구소 분석실  
(1997년 7월 7일 접수, 1998년 2월 13일 채택)

### Study on the Synthesis of Polycarbosilane as a SiC Precursor and its Comparative Property

Kyo-Tae Moon, Dong-Soo Min, Heun-Soung Lim\*, and Dong-Pyo Kim

Dept. of Fine Chemicals Eng. & Chem., College of Eng., Chungnam National Univ., Taejon 305-764, Korea

\*Chemical Analysis Laboratory Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-343, Korea

(Received July 7, 1997, Accepted February 13, 1998)

요 약 : Dichlorodimethylsilane의 탈염소중합반응에 의해 polydimethylsilane(PDMS)을 합성한 후 가압 반응기내의 재배열 반응에 의해 탄화규소(SiC) 전구체인 polycarbosilane(PCS)를 합성하였다. 합성된 PCS는 n-hexane과 methanol의 혼합용매를 사용한 분별 침전법으로 분자량에 따라 세 분율로 분리한 다음 FT-IR, NMR, GPC, TGA/DSC와 XRD를 사용하여 분석한 뒤 상업용 고분자와 비교하였다. 또한 합성된 PCS의 분자량 분포는 반응 압력, 반응 온도 및 시간에 대한 의존성을 가지며 분자량에 따라 고분자의 열적성질과 세라믹 수율이 달라짐을 알 수 있었다. PDMS를 420°C에서 10시간 동안 반응시킬 때 비교적 단분산 분자량 분포를 가지며, 저분자체와 비용해성 PCS가 최소로 생성되고 우수한 가공성을 가진 중간 분자량 분포( $M_n=4,000$ ) PCS가 최대로 얻어졌다.

**Abstract :** Polycarbosilane(PCS) as a SiC precursor was synthesized from the rearrangement reaction of polydimethylsilane(PDMS) in an autoclave, which was prepared by dehalocoupling reaction of dichlorodimethylsilane. After fractional precipitation into three fractions in n-hexane-methanol mixture, they were characterized by FT-IR, NMR, GPC, TGA/DSC and XRD, and compared with the commercial product. We found that the molecular weight distributions of the PCS depended on the reaction pressures, temperatures and the reaction times, and affected thermal property and ceramic yield of the polymer. The monodispersed PCS containing less amount of oligomers and nonsoluble products was prepared by reaction of PDMS at 420°C for 10 hrs, and it also gave the greatest amount of medium molecular weight( $M_n=4,000$ ) fraction.

### 1. 서 론

SiC는 이미 오래 전부터 높은 경도를 이용하기 위하여 연마재등으로 대량 사용되어 왔으며, 또한 현재는 내열성, 내구성 및 고강도의 우수한 특성을 이용한 고온 구조물로서 많은 관심이 집중되고 있다[1, 2]. Acheson공정법은 가장 잘 알려진 SiC 합성법으로 silica sand(quartz)와 petroleum coke(pitch coke) 혹은 무연탄을 고온 반응시켜 SiC를 덩어리 형태로 얻은 다음, 이어서 분쇄, 연마, 세정, 화학처리, 입도선별, 그리고 건조과정등을 통하여 소결체 제조용  $\alpha$ -SiC 분말을 만든다. 위와 같은 무기화학적 분말 합성 방법은 매우 복잡하며 활용면에서 매우 불리하므로 유기 실리콘 고분자 전구체에 의한 세라믹 합성 기술이 새로운 관심을 얻게 되었다.

세라믹스 합성을 위한 무기고분자 열분해 방식은 polyacrylonitrile(PAN)등의 유기 고분자 열분해에 의하여 탄소 함유를 얻는 원리와 유사하다. 즉, Si와 같은 금속이 주사슬(main chain)을 구성하고 유기원자들이 주사슬과 가지에 붙어 있는 무기고분자를 열분해하여 세라믹으로 전이시키는 새로운 세라믹 합성법이다[3, 4, 5].

기존의 세라믹 분말 공정과 비교하여 무기고분자는 용해성과 용융성을 가지므로 점도 조절이 용이하고 젖음성(wettability)이 좋아서 분자수준의 혼합이 가능하고 성형성이 개선되어 섬유, 대면적 coating, 복합재료의 지지상으로서 응용이 가능하다고 알려져 있다. 또한 분말성형은 유기 결합제를 완전히 제거한 뒤 1600°C 이상 고온에서 소결해야 하지만 무기고분자는 가교 반응을 거쳐 1300°C의 비교적 저온에서 균일한 세라믹을 얻을 수 있기 때문에 기존 세라

믹 공정의 문제점과 단점을 극복할 수 있는 새로운 세라믹 제조공정으로 알려져 있다(Fig. 1)[6].

무기고분자가 비산화물 세라믹스의 전구체로 본격적인 관심을 받게 된 것은 1980년 중반 Nippon Carbon이 일본의 Yajima가 합성한 polycarbosilane(PCS)을 이용하여 SiC섬유(상표명: Nicalon)를 개발 시킨 것이 계기가 되었다. 현재 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, AlN, TiN, B<sub>4</sub>C, TiC등이 무기고분자를 이용하여 제조 가능한 것으로 알려져 있는데, 실리콘계 고분자를 이용한 SiC에 관한 연구가 가장 많이 진행되고 있다[7, 8, 9, 10]. 그리고 일본 미국 등 이 분야의 선진 기술국들은 SiC 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 세라믹 전구체로 사용되는 무기고분자들을 상업적으로 생산하고 있다.

그러나 이러한 무기고분자가 우주 군사 항공용 내열성, 내부식성 세라믹스 전구체로 활용되기 때문에 관련 선진 기술국들은 전략물자로 분류하여 자국 내에서만 판매 및 사용을 허가하고 국외 반출을 금하고 있는 실정이다. 따라서 이 분야에 대한 국내의 실용화 연구를 위해서는 우선 원료 물질의 국내 자급 기반을 구축하는 것이 시급한 실정이다. 이에 본 연구실에서는 기존의 졸-겔 및 고분자 기술의 집합을 통해서 무기고분자가 파인 세라믹스 산업의 새로운 기초 소재로 활용될 수 있는 토대를 마련하고자 한다. 따라서, 현재까지 보고된 무기고분자 중 경제성이 가장 좋은 것으로 알려져 있으나 제조 공정이 구체적으로 공개되지 않고 있는 PCS를 kg 규모로 대량 합성할 수 있는 반응조건을 확립하여 탄화규소 전구체의 국내 자급 생산 기반을 구축함을 목적으로 하였다. 이에 반응온도 및 시간, 그리고 초기압력을 변화시키면서 합성한 PCS와 Nippon Carbon

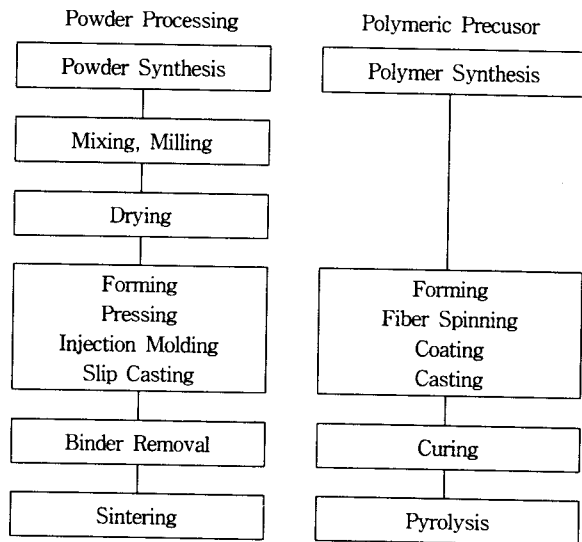


Fig. 1. Comparison of ceramic processing by using powder technology and polymer route.

로부터 생산된 PCS(이후 Nicalon 고분자라 칭함)의 각종 특성을 분자량 분포에 따라 3분율로 분리하여 비교 연구하였으며, 또한 무기 고분자의 엔지니어링 소재화를 위해 열처리시 높은 세라믹 수율을 주는 고분자 합성 조건을 연구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 실험에서는 dichlorodimethylsilane( $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , Fluka, 순도 99.5%)의 실란화합물과 나트륨(Na, Aldrich)의 금속 화합물을 구입 후 정제 과정 없이 사용하였다. 실란화합물과 기타 금속 화합물들은 공기중 습기와 반응을 피하기 위해 불활성 기체를 채운 1회용 glove bag 안에서 취급하였고, 반응에 쓰이는 모든 초자들은 vacuum line의 진공하에서 버너 불꽃으로 건조하여 사용하였다. 반응에 사용한 용매 중 톨루엔과 자일렌은 Na/benzophenone으로, n-헥산은  $\text{CaCl}_2$ 로 환류시킨 후 질소 분위기하에서 단순 증류하였고 기타 메탄올등도 정제하여 사용하였다.

### 2.2. polycarbosilane(PCS)의 합성

glove bag 안에서 160 g의 나트륨을 잘라 800 ml의 정제한 자일렌이나 톨루엔을 포함한 2 l의 삼구 둥근 바닥 플라스크에 넣고 냉각기를 장치하였다. 질소 분위기하에서 자일렌의 비점(140°C)까지 가열하고 기계 교반하여 녹은 나트륨을 용매 내에 분산시켰다. 400 cc의 dichlorodimethylsilane(I)을 적하깔데기를 통해 약 3시간에 걸쳐 서서히 적하시켜 발열반응을 조절하였다. 적하 완료 후 10시간 동안 140°C에서 교반반응을 하면 보라색의 침전이 형성되었다. 반응물을 냉각한 후 먼저 150 cc 메탄올을 서서히 적하하여 반응하지 않은 Na를 제거한 후 여과하였다. 증류수로 NaCl을 완전히 씻어낸 후 진공 건조하여 130 g의 백색 polydimethylsilane(PDMS, II) 분말을 얻었다[3, 4]. 이 때 합성한 고분자 PDMS(II)에 NaCl이 불순물로 남아있는지  $\text{AgNO}_3$ 를 사용하여 확인하였다.

PCS의 합성을 위해서 250-300 g의 PDMS(II)을 1.8 l의 가압반응기(모델 4572; 재질 Inconel 600; Parr Instrument Co.)에 넣고 진공과 아르곤으로 채우는 2-3회의 반복과정을 통해 분말사이에 존재하는 공기와 습기를 제거하였다. 그리고 초기압력을 상압에서부터 아

르곤 가스로 가압하는 등 변화를 주었으며 최종 반응 온도는 400-450°C까지, 승온속도는 1-3°C/min으로 10-15시간 동안 가열하였다. 이 때 반응온도가 상승할수록 고분자의 반응 및 증기압력이 증가하여 초기압력이 상압일때는 반응기 내부압이 최고 1100 psi까지 올라가고 초기압을 700 psi로 가압할 때는 2200 psi까지 상승하므로 금속 O-ring을 수시로 교체하여 반응 중 압력이 새지 않도록 주의하였다. 반응기를 상온으로 냉각시킨 후에 내부의 압축된 기체를 방출시키고 반응기를 해체하여 내부의 생성물을 n-헥산으로 녹여 내어 원심분리기를 이용, 용해성 혹은 비용해성 PCS(III)로 분리하였다[11].

### 2.3. PCS의 분리

n-헥산에 용해되는 PCS는 분자량 분포가 매우 넓어 비용매(non-solvent)를 첨가함에 따라 분자량이 큰 고분자부터 침전되는 분별 침전법의 원리를 이용하여 분자량 크기에 따라 분류하였다. PCS가 녹아있는 용매(n-헥산)에 비용매(메탄올)를 첨가하여 부피비가 1:0.5가 될 때까지 침전되는 고분자(분율 1)를 원심분리기로 제거하고, 연이어 1:2 비율이 되도록 비용매를 첨가하여 고분자(분율 2)를 분리하였다. 그리고 나머지 침전되지 않는 고분자(분율 3)는 용매를 건조하여 분리하였다.

### 2.4. 분석 및 시험

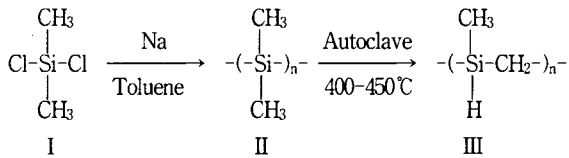
본 실험에서 합성한 화합물의 구조 확인을 위해서 적외선 분광기(IR, Bio-Rad DigiLab FTS-20/80)와 핵자기공명기(NMR, Am-300 Bruker)를 이용하였고, 분자량 분포는 polystyrene을 분자량 기준 비교 물질로 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Waters R410)를 사용하여 측정하였다. 열 중량 분석(TGA, Du Pont TA System 951)은 질소 분위기에서 승온속도를 10°C/min으로 하여 1000°C까지 승온하여 측정하였고, 시차주사열량계(DSC, Du Pont TA System 910)의 경우 500°C까지 승온하여 분석하였다. 고분자를 세라믹으로 전이시키기 위한 열처리는 질소나 아르곤 분위기의 수평 가열로 튜브 안에서 실행하였다. 최고 1500°C까지 열처리한 세라믹시료는 분말 X-선 회절 분석(XRD, Rigaku D/Max)을 통해 구조와 조성 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PCS의 합성 및 분석

Silicon 단 분자(I)로부터 PDMS(II)을 합성한 후 가압반응기내의 재배열 반응에 의한 PCS(III)를 얻는 일련의 화학반응식은 Scheme 1과 같다. 이는 PDMS(II)사슬에 붙은 두 메틸기 중 하나가 규소들 사이로 삽입이 되는 재배열 반응기구에 의해 부분적으로 설명될 수 있다. 이때 Si-Si사이에 끼여든 메틸렌기가 수소를 잃으면서 다른 사슬의 규소와 가교 결합을 형성하여 부분적으로 가교된 구조를 갖는 것으로 알려져 있다[3].

PDMS(II) 300 g를 가압반응기에 넣어 반응하였을 때 반응조건에 따라 고분자 수율 및 유용한 용해성 PCS 고분자의 비율이 다르게 나타났는데 결과는 Table 1과 같다. PCS-3, 4, 5, 6에서와 같이 반응시간은 10시간 초기압력은 상압으로 일정하게 한 후 반응온도를 400°C에서 450°C로 증가시킴에 따라 PCS의 수율은 62%-68%로 큰 차이가 없으나 비용해성 PCS는 10%에서 45%까지 4배 이상 증가하였다. 그러나 PCS-1, PCS-2와 같이 반응 온도 및 시간을 증가시키거나 아르곤으로 반응기내의 초기압력을 증가시킬수록 n-헥산에 용해되지 않는 비용해성 PCS의 비율이 최고 75%까지 높아졌다. 그러나 전체의 반응 수율은 반응 조건과 일정한 상관관계를 나타내지는 않고 대체로 약 60% 미만이며, 이는 반응 조건을 강하게 할수록 상당한 정도의 가교화가 진행되어 비용해성 PCS도 증가하는 것으로



Scheme 1. Synthetic route for polycarbosilane.

Table 1. Reaction Conditions for PCS from Polydimethylsilane in Autoclave

Reaction	Temp. (°C)	Time (hrs)	Initial Pressure (psi)	Yield (%)	Fraction (Wt. %)	
					Soluble PCS	Insoluble PCS
PCS-1	450	15	90	60	25	75
PCS-2	435	10	700	59	28	72
PCS-3	450	10	atmospheric pressure	68	55	45
PCS-4	430	10	"	62	65	35
PCS-5	420	10	"	68	85	15
PCS-6	400	10	"	65	90	10

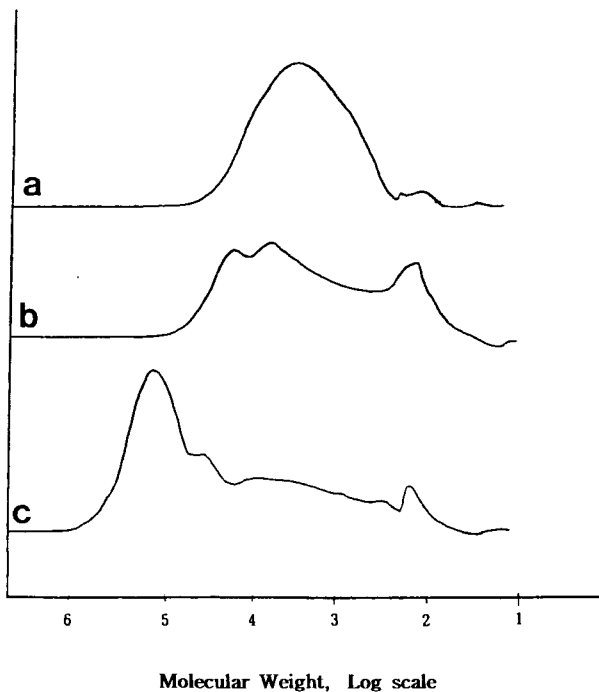


Fig. 2. GPC curves of commercial PCS and our own PCS. (a) Nicalon polymer; (b) PCS-5; (c) PCS-2.

보인다. Table 1에서 보는 바와 같이 용해성 무기고분자를 제조하기 위해서는 반응 온도는 낮게 반응시간은 짧게 하는 것이 좋으나, 분자량이 낮을수록 열분해시 쉽게 휘발되어 세라믹 수율(ceramic yield)이 낮게 되는 문제점이 있다.

용해성 PCS를 분자량에 따라 분리하기 전에 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 용해성 PCS의 전체 분자량 분포를 Nicalon 고분자와 비교하였다. Fig. 2에서 보여주고 있는 바와 같이 420°C에서 10 시간 반응한 PCS-5는 상당한 저분자체(oligomer)를 포함하면서

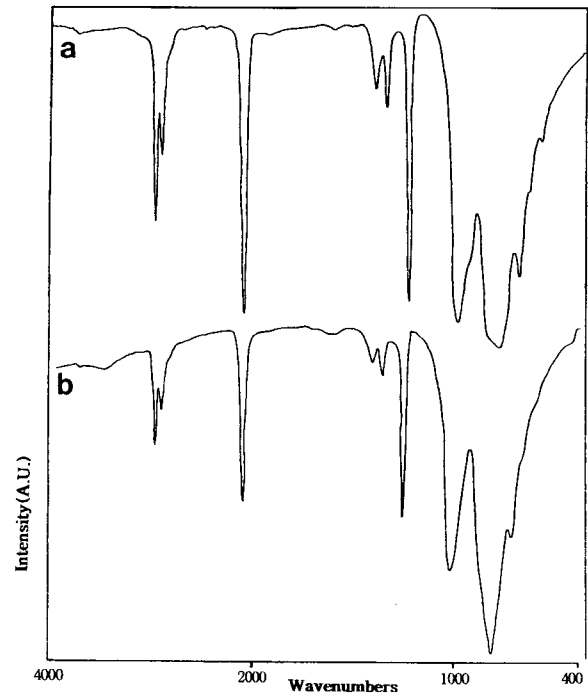


Fig. 3. IR spectra of (a) PCS(III) and (b) Nicalon polymer.

Nicalon 고분자와 유사한 분포도를 보였다. 그러나 반응온도와 압력이 높은 조건에서 합성된 PCS-2 혹은 PCS-3은 최고 분자량 50만으로 부터 최소 분자량 100까지 매우 넓은 bimodal 형태의 분자량 분포를 나타낸다. 반면에 400°C에서 합성한 PCS-6은 용해성 PCS 수율이 가장 우수하나 분자량이 낮은 저분자체의 분포를 보여준다. 이와 같이 Nicalon 고분자는 본 연구에서 합성된 PCS에 비해 우수한 단분자 분자량 분포를 보여주고 있는데, 이는 최종 합성된 PCS를 200°C에서 감압증류하여 저분자체를 제거하기 때문인 것으로 판단된다[7, 9, 14]. 따라서 본 연구에서는 용해성 PCS를 분자량에 따라 분리하여 각 분율에 따른 물성을 분석함으로써 최적 반응조건을 확립하고자 하였다.

용해성 PCS와 Nicalon 고분자의 화학 구조를 비교하기 위하여 적외선 분광기와 핵자기공명기를 사용하였으며 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에서 나타내었다. 적외선 분광 스펙트럼(Fig. 3)에서는 1410, 2900, 2950  $\text{cm}^{-1}$ (C-H), 600-920, 그리고 1250  $\text{cm}^{-1}$ (Si-Me), 2100  $\text{cm}^{-1}$ (Si-H) 흡수 피크들이 두 화합물로부터 관측되었고,  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼(용매:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )은 0.1-0.9 ppm(Si- $\text{CH}_3$ )과 3.8-4.2 ppm(Si-H)에서 넓은 피크들을 보여주고 있다(Fig. 4). 적외선 분광 스펙트럼과  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 결과는 PCS와 Nicalon 고분자가 화학적으로 동일함을 보여주고 있다[12, 13]. 또한 비용해성 PCS는 상대적으로 약화된 Si-H 특성 피크를 관측할 수 있는데 이는 사슬간 탈수소 교환반응에 의한 결과로 설명된다.

본 연구에서 합성한 PCS의 물성 분석을 위해 분별침전법으로 분자량 분포에 따라 고(high), 중간(medium), 저(low) 분자량 PCS로 분리하였다. 외관상으로 고분자량의 분율 1은 진황색 고체이고 중간 분자량의 분율 2는 밝은 황색 고체이며 혼합 용매상에서 쉽게 검(gum)상태로 침전되어 분리되었다. 그러나 위 2단계의 분별침전에 의해서도 분리되지 않아 용매를 휘발시켜 분리한 분율 3은 점도가 낮은 옅은 황색 액체로서 분자량이 매우 낮은 저분자체인 것으로 보였다. 전체 분자량 분포를 측정된 결과 PCS-3, 4, 5가 세라믹 전구체로서 유용한 분자량 분포를 가진 것으로 추측되었으므로 분별침전에 의해 PCS-3, 5로 분리한 고분자 분율들의 분자량 분포를 겔

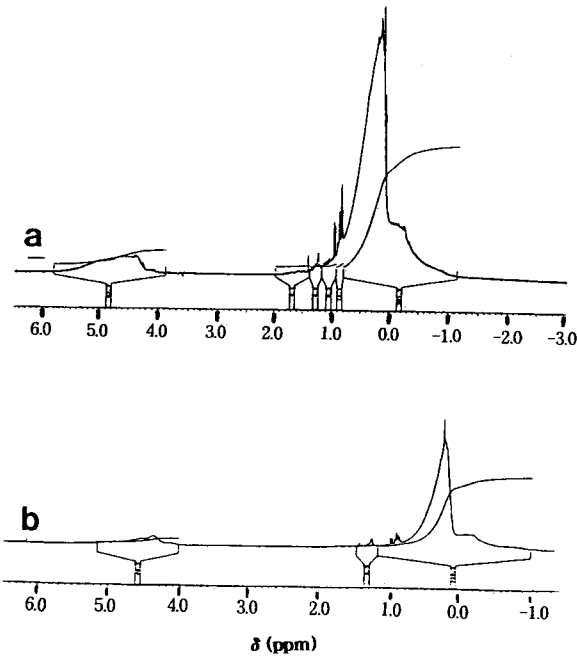


Fig. 4. <sup>1</sup>H NMR of (a) PCS(III) and (b) Nicalon polymer.

Table 2. GPC Analysis of Fractionated Polycarbosilane

Polymer	Fraction	Properties		
		1 (High-molecular weight)	2 (Medium-molecular weight)	3 (Low-molecular weight)
PCS-3 (450°C-10h)	Number-average molecular weight (M <sub>n</sub> )	10,890	4,010	550
	Weight-average molecular weight (M <sub>w</sub> )	244,050	18,720	2,450
	Polydispersity (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	22.4	4.7	2.6
	Fraction (Wt.%)	20	45	35
PCS-5 (420°C-10h)	Number-average molecular weight (M <sub>n</sub> )		3,470	450
	Weight-average molecular weight (M <sub>w</sub> )		13,360	750
	Polydispersity (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )		3.8	1.6
	Fraction (Wt.%)		60	40
Nicalon	Number-average molecular weight (M <sub>n</sub> )		1,515	680
	Weight-average molecular weight (M <sub>w</sub> )		4,670	1,000
	Polydispersity (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )		3.1	1.5
	Fraction (Wt.%)		85	15

투과 크로마토그래피로 분석하여 Nicalon 고분자와 비교하기 위하여 Table 2에 나타내었다. Fig. 2의 전체 분자량 분포도에서 예상했던 바와 같이 PCS-3만이 수평균 분자량이 10,000이상인 높은 분자량(분율 1)의 고분자가 분리되었다. 수평균 분자량이 1,500-4,000정도인 중간 분자량(분율 2)은 PCS-5와 Nicalon 고분자 모두 가장 높은 비율로 분리되어 얻어졌으며, 특히 Nicalon 고분자는 전체의 약

85%가 분율 2로 침전되어 단분산 분포형태임을 재확인시켜주고 있다. 그리고 분자량이 약 600미만으로서 침전 분리되지 않는 저분자체(분율 3)는 Nicalon 고분자의 경우 15% 미만을 포함한 반면에 본 실험에서 합성된 PCS는 약 35-40%로 과량의 저분자체를 포함하고 있다. 이는 합성된 PCS가 넓은 분자량 분포를 가지므로 세라믹 전구체로서 효용성이 떨어지는 저분자체 PCS의 함량이 Nicalon 고분자에 비해 높게 나타나는 것으로 보여진다.

그리고 PCS-3 분율 1의 다분산도가 22.4인 것은 분별침전법이 분자량 분포가 넓은 고분자를 분리하는데 효과적이지 못함을 의미한다. 이는 분자량이 큰 분자들의 응집 침전이 먼저 일어나지만 큰 분자에 붙잡혀 있거나 둘러싸여 있는 작은 분자들도 동시에 침전되어 일어나는 현상으로서 농도를 묽게 하여 반복 분별 침전시키면 다분산도가 작은 분율을 얻을 수 있을 것이다. 분별침전을 반복하면 다분산도가 2-3정도로 작아지나 PCS의 Si-H결합은 물과 반응이 민감하여 분별침전시 Si-H가 Si-OH 또는 Si-O-Si결합으로 변질될 가능성에 주의하여야 하는데, 분별 침전 시료의 적외선 분광 스펙트럼 측정결과 Si-OH에 급흡진동 상응하는 1040cm<sup>-1</sup> 피이크가 Si-H 신축진동인 2100cm<sup>-1</sup> 피이크에 비해 상대적으로 증가하였음을 확인할 수 있었다[15].

### 3.2. PCS의 열적 물성

분자량 분포는 고분자의 열적성질과 세라믹 수율과 밀접한 관계를 가지는 것으로 알려져 있으며 이는 고분자의 성형 및 가공시 공정변수 결정에 필수적인 기본자료이다. 분자량 분포가 Nicalon 고분자에 비해 넓은 용해성 PCS-3, 5 시료는 60-70% 이내의 세라믹 수율로서 다기공성 세라믹 분체로 얻어졌는데 일반적으로 60-65%의 세라믹 수율을 나타내는 Nicalon 고분자에 비해 약간 높은 값을 보였다.

분별 침전된 PCS-3, 5와 Nicalon 고분자의 열중량분석은 Fig. 5에서 보여주고 있다. 용해성 PCS중에서 수평균 분자량이 약 10,000인 PCS-3의 분율 1은 90%이상의 세라믹 수율을 보였고, 평균분자량이 약 4,000인 PCS-3 혹은 PCS-5의 분율 2는 세라믹 수율이 85%이상을 나타내었다. 그리고 Nicalon 고분자중에서 수평균 분자량이 약 1,500인 분율 2는 80%의 세라믹 수율을 보였는데, 이는 세라믹 수율이 고분자 전구체의 분자량에 의존한다는 보고와 일치하는 현상이다[16, 17]. 또한 두 종류의 고분자로부터 추출된 평균분자량 600이하의 저분자체는 공통적으로 50%이하의 낮은 세라믹 수율을 나타내어 고밀도 세라믹을 얻기 위한 전구체로서는 부적절하다.

Fig. 6의 시차 주사 열량법 분석에 의하면 Nicalon 고분자의 분율 2는 120-170°C사이에서 녹는데 비해서 PCS-3의 분율 1, 분율 2는 170-220°C에서 용융이 일어났으며, 또한 PCS-5의 분율도 PCS-3과 동일한 온도 영역에서 용융되었다. 분자량이 큰 PCS가 분자량이 낮은 Nicalon 고분자보다 용점이 약간 높은 현상은 분자량이 클수록 용점이 높은 고분자의 일반적인 경향과 일치하는 현상이다. 그리고 분자량이 클수록 용융에 의한 흡열 피이크 면적이 작아지므로 용융열이 감소함을 알 수 있었는데, 이는 세라믹 전구체의 용융성을 이용하여 각종 세라믹 섬유 및 복합재료를 제조 공정설계시 고려되어야 할 사항이다. 그리고 공기 중에서 PCS는 약 100°C이하에서부터 가교반응이 시작된다고 알려져 있는 반면에 불활성 분위기 하에서는 용점이상에서 서서히 가교반응이 일어나며, 열분해 반응은 400°C 부근 이후에 일어난다고 알려져 있다[18]. Nicalon 고분자는 약 380°C에서 가교반응에 의한 발열반응이 일어나는 반면에 PCS는 측정 온도 범위 내에서 가교가 일어나지 않는데, 이는 반복적인 액상 침전 과정 중에 반응성이 강한 Si-H 결합이 물과 반응하여 Si-OH 결합으로 변화되어 일어나는 현상으로 짐작된다.

현재까지 보고된 바에 따르면 Nicalon 고분자는 400°C이하에서는

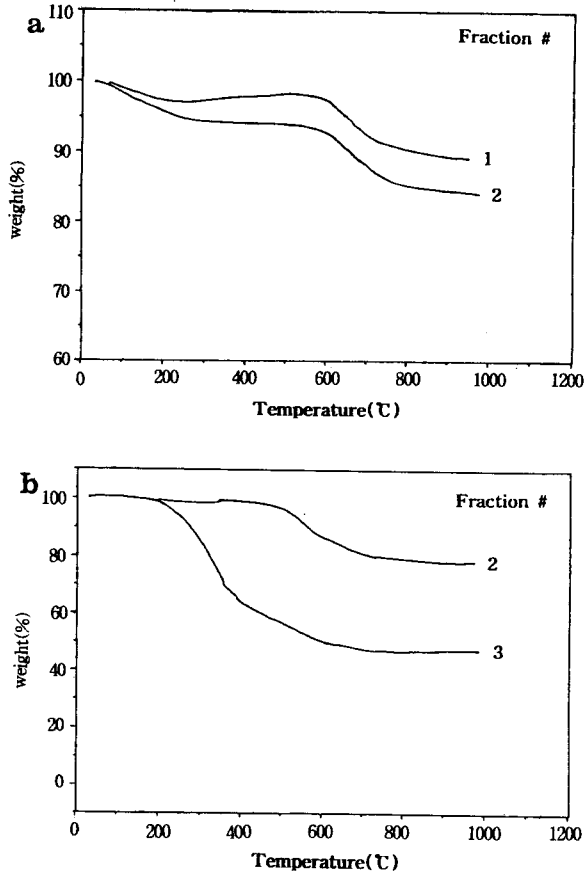


Fig. 5. Thermogravimetric analysis of fractionated polycarbosilanes: (a) PCS-3; (b) Nicalon polymer.

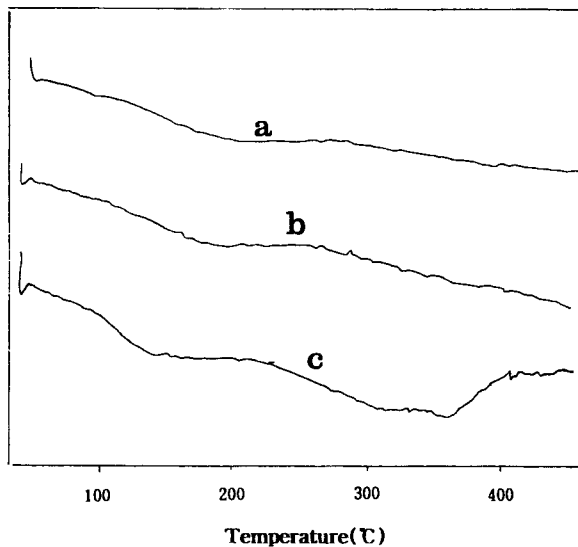


Fig. 6. Differential scanning calorimetry of polycarbosilane: (a) PCS-3(fraction 1); (b) PCS-3(fraction 2); (c) Nicalon polymer(fraction 2).

증발하기 쉬운 고분자가 제거되고 400-550°C사이에서는 결합이 가장 약한 Si-H가 다른 사슬의 Si-CH<sub>3</sub>과 가교 반응을 일으켜 Si-CH<sub>2</sub>-Si을 형성하여 분자량이 증가한다. 그리고 550-850°C에서는 사

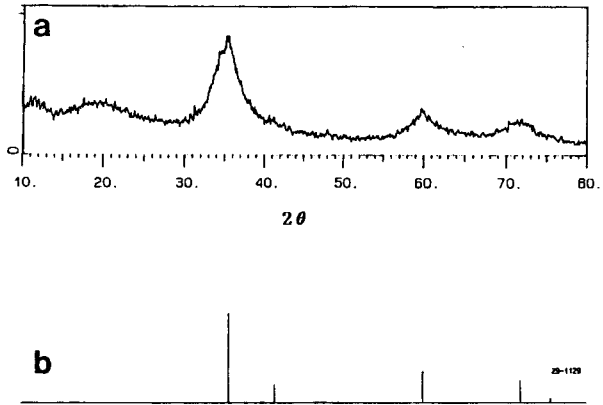


Fig. 7. XRD patterns of (a) Ceramic product from our own polycarbosilane and (b) JCPDS of β-SiC.

슬간 가교결합 및 열분해가 가장 심하게 일어나 고분자에서 무기물질로 전이되는 매우 중요한 단계로 알려져 있다[19].

이는 PCS의 열 중량 분석에서 보여주고 있듯이 700°C에서 일어나는 무게 감소현상과 서로 일치하는 결과이다. PCS는 1000°C 이상에서는 무게 감소나 가스 발생이 거의 없으나 1000-1200°C사이에서는 탈수소화 반응과 함께 비정질상에서 β-SiC로 결정화가 이루어진다고 알려져 있다[20]. Fig. 7에서 보는 바와 같이 본 연구실에서 합성한 PCS-3을 1500°C에서 열처리하여 얻은 세라믹을 X-선 회절 분석하였다. JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 문헌에서 보고된 β-SiC의 X-선 회절 분석과 일치하므로 PCS는 SiC의 전구체임을 확인하였다[20]. 그러나 상업용 SiC 분말에 비해 X-선 회절 패턴이 잘 발달되지 못하였는데 이는 결정크기가 미세함을 의미하며 SiC 결정의 계면사이에 존재하는 것으로 알려진 탄소상도 미량의 비정질상이기 때문에 X-선 회절로써 분석이 되지 않았다.

#### 4. 결 론

탈염소 중합반응에 의해 얻어진 고분자 PDMS(II)는 90%의 높은 수율을 갖으나, 불용성이어서 가공성이 없다. 따라서, 여러 가지 반응조건하에서 합성된 PCS의 분자량 분포는 반응 압력, 반응 온도 및 시간에 대한 의존성을 가지며 이에 따라 고분자의 열적성질과 세라믹 수율이 달라짐을 알 수 있었다. PDMS를 420°C에서 10시간 동안 반응시킬 때 비교적 단분산 분자량 분포의 PCS가 약 70% 수율로 얻어 졌다. 또한 용해성 PCS 중에서 수평균 분자량이 약 4,000으로 170-220°C사이에서 용해되어 우수한 가공성을 가지며 세라믹 수율이 85%이상으로 고밀도 탄화규소를 제조하는데 유용한 중간 분율이 최대로 얻어졌다. 그리고 분자량이 600이하로서 50%미만의 열분해 수율을 보이는 저분자량 PCS가 30-40% 수율로 얻어졌는데 이에 대한 활용 연구가 요구된다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호 0306-066-2)의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.*, **90**, 33(1992).
2. D. E. Clark, and D. R. Vlich, *Better Ceramic Thourgh Chem*.

- I-IV, 1984-1990.
3. R. D. Miller and J. Michl, *Chem. Rev.*, **89**, 1359(1989).
  4. C. L. Schilling, JR, J. P. Wesson and T. C. Williams, *Ceram. Bull.*, **62**, 912(1993).
  5. R. D. Miller, D. Thomson, R. Sooriyakumaran, and G. N. Fickes, *J. Polym. Sci. ; Part A : Polymer Chem*, **29**, 813 (1991).
  6. M. Peuckert, T. Vaahs, and M. Brück, *Adv. Mater.*, **2**, 398 (1990).
  7. S. Yajima, K. Okamura, T. Shishido, and Y. Hasegawa, U.S. Patent 4,267,211(1981).
  8. R. H. Baney, G. T. Burns, and J. H. Lewin, European Patent 0251 678 A2(1987).
  9. S. Yajima, K. Okamura, Y. Hasegawa, and T. Yamamura, U.S. Patent 4,336,215(1982).
  10. S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, K. Okamura, and Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1349(1981).
  11. S. Yajima, T. Shishido and K. Okamura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1060(1977).
  12. Y. Mu, R. M. Laine and J. F. Harrod, *Appl. Organomet. Chem*, **8**, 95(1994).
  13. S. Yajima, K. Okamura, and J. Hayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 1209(1975).
  14. S. Yajima, T. Shishido, K. Okamura, *Ceramic Bulletin*, **50**, No. 12(1977).
  15. R. M. Laine, F. Babneau, *Chem. Mater.*, **5**, 260(1993).
  16. D. J. Carlsson, J. D. Cooney, S. Ganthier, D. J. Warsfold, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 237(1990).
  17. E. Bouillon, R. Railler, R. Naslain, E. Bacque, J. P. Pilot, M. Birat, J. Dunogues, P. V. Houg, *Chem. Mater.*, **3**, 356(1991).
  18. R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. Plareix, A. Vionx, *Organometallics*, **12**, 454(1993).
  19. Y. Hasegawa, K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3633(1983).
  20. E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, P. V. Huong, J. C. Sarthou, A. Delpuech, M. Monthieux, and A. Oberlin, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1333(1991).