탄화규소 섬유의 전구체인 Polycarbosilane의 합성

강 필 현, 권 오 현, 류 재 춘, 양 현 수

충남대학교 대학원 공업화학과

The synthesis of polycarbosilane as the silicon carbide fiber

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

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

서 론

전세계적으로 내열성이 강한 무기섬유 즉 SiC, boron nitride, alumina, glass 등을 개발하고 이들을 다른 금속이나 플라스틱과 연계함으로써 고온에서 열적으로 안정하고 높은 기계적 특성을 갖도록 많은 연구를 수행하였다(Glasso 등[5],1966; Broutman 과 Krock[1],1967; Kreider[2], 1974; Crane and Krukonis[3],1975). 아마도 가장 유망한 FRM(fiber reinforced metal)과 FRP(fiber reinforced plastic)을 위한 섬유로서는 탄소섬유이다. 그러나 FRM의 경우 고온에서 탄소는 금속과 반응하여 탄소물질로 전환된다. AVCO에서는 boron chloride 혹은 organic boride의 분해를 이용하여 섬유표면에 boron을 증착한 섬유를 개발하였다[4]. 결국 무기섬유 강화 재료는 고온에서 안정한 무기섬유의 열적, 기계적 특성을 이용하는 것이었으며 가장 바람직한 강화섬유가 SiC 섬유이다. 종전에는 SiC 섬유 합성을 위하여 $SiCl_4$, CCl_4 그리고 H_2 등을 증기상에서 반응시켰으며 이 반응을 통하여 순도와 강도가 높은 SiC 섬유를 얻었으나 직경이 불균일하고 길이가 짧으며(2～-3 ㎜) 매우 비용이 크다. 그 이후 CVD를 이용한 SiC 증착 섬유가 나타났으며 그 예로서 텅스텐 가열선(～12.7㎛)위에 dichloromethylsilane CH_3SiHCl_2 + H_2 을 화학 증착하거나 혹은 9 vol% $CH_3SiH_2Cl_2$ + 26 vol% CH_3SiCl_3 + 65 vol% H_2 혹은 $C_2H_5SiCl_3$ + CH_3SiCl_3 혼합물을 사용할수 있다[5]. 이와같은 기술을 이용하여 AVCO에서는 탄소섬유 위에 SiC를 화학증착한 SiC/C 도 개발하였으며 CTI(Composite Technology Incorp.)에서는 BORSIC의 상표를 갖는 SiC 섬유를 개발하였다[4]. 이상과 같은 무기화학적 방법은 매우 복잡하며 비용면에서 매우 불리함으로 유기실리콘 고분자 precursor에 의한 세라믹합성기술이 새로운 관심을 얻게 되었다.

국내의 경우 polysilane을 이용한 SiC섬유의 제조에 관한 연구는 기초 단계에 있고 생산은 이루어지지 않고 있으며, 개발 활동도 거의 이루어 지지 않고 있다.

따라서 본 실험실에서는 상기와 같은 유용성을 갖는 SiC 전구체 즉 Polycarbosilane(PCS)을 합성하는데 그 목적이 있으며 반응시간과 분해압에 따른 PCS의 물성을 고찰하고자 하였다.

실 험

1. Polycarbosilane의 합성

본 실험에서는 monomer, 분산매, 용매, 나트륨등을 사용하였으며 단량체로 사용한 것은 dimethyldichlorosilane(DDS)이며 Fluka사 제품으로서 GC 분석용 시약이므로 정제없이 사용하였다. 분산매로는 크실렌(95%), 용매로는 THF(95%), 메탄올(99%)을 사용하였고 동양화학 제품으로서 나트륨 존재하에 24시간 환류시켜 사용하였다. 탈 염소 작용을 하기위해 나트륨은 99.8%의 순도를 가진 drying metal로서 BOH사의 제품을 사용하였다. Yajima등의 방법에 따라 dimethyldichlorosilane을 단량체로 사용하여 PDS 를 합성하였다. 이때 최고 300℃까지 가열이 가능한 가열기와 냉각기, 질소 도입관 및 교반기와 단량체 주입구가 부착된 합성 장치를 이용하여 반응온도를 100℃로 유지하고 질소를 치환하면서 xylene 150㎖에 금속 나트륨 일정량을 용융 분산시킨후 dropping funnel을 통하여 DDS를 1시간 동안 적가하고 격렬하게 교반하면서 15시간동안 반응시켰다. 반응생성물을 감압 여과하고 미반응된 나트륨을 메탄올 200㎖에 분산시켜 제거시키고 여과하여 얻은 군청색 침전물을 증류수로 세척하여 염을 제거한후 감압여과하고 진공 건조로에서 8시간 건조하여 PDS를 합성하였다. 합성한 PDS를 Table 1에서와 같은 조건으로 고압반응기내에서 PDS 50g을 450℃에서 5-15 시간동안 열분해하였다. 반응물은 n-hexane을 용매로하여 용해하고 용해되지 않은 부분은 분리하였다. 용해성 crude 상태인 PCS를 Fig.1.과 같은 장치를 이용하여 280℃정도에서 1 torr로 감압 증류하여 노란 갈색의 유리상의 고체상태인 PCS를 합성하였다.

2. 분석 및 시험

2.1. 적외선 분광 분석(FT-IR)

합성한 PDS, 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 4000cm^{-1} - 400cm^{-1} 범위에서 32 scan하고 resolution을 4로 하여 분석하였다.

2.2 분자량 측정(GPC)

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

2.3 열중량 분석(TGA)

PCS의 열안정성을 알아보기위해 Shimazu TG-50 열중량 분석기를 이용하였다. 분석조건은 온도범위를 20-1000℃로하고 승온 속도를 20℃/min.로하고 질소 분위기 하에서 시료 30mg을 분석하였다.

2.4 시차 주사 열량 분석(DSC)

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

Table 1. Condition of Synthesis of PCS

Sample	Reaction Temp. (℃)	Reaction Time(hr)	Vacuum distillation Temp. (℃)	Vacuum distillation Pressure(torr)	Vacuum distillation Time(hr)
PCS-1	450	5	280	1	1
PCS-2	450	7	280	1	1
PCS-3	450	10	280	1	1
PCS-4	450	15	280	1	1

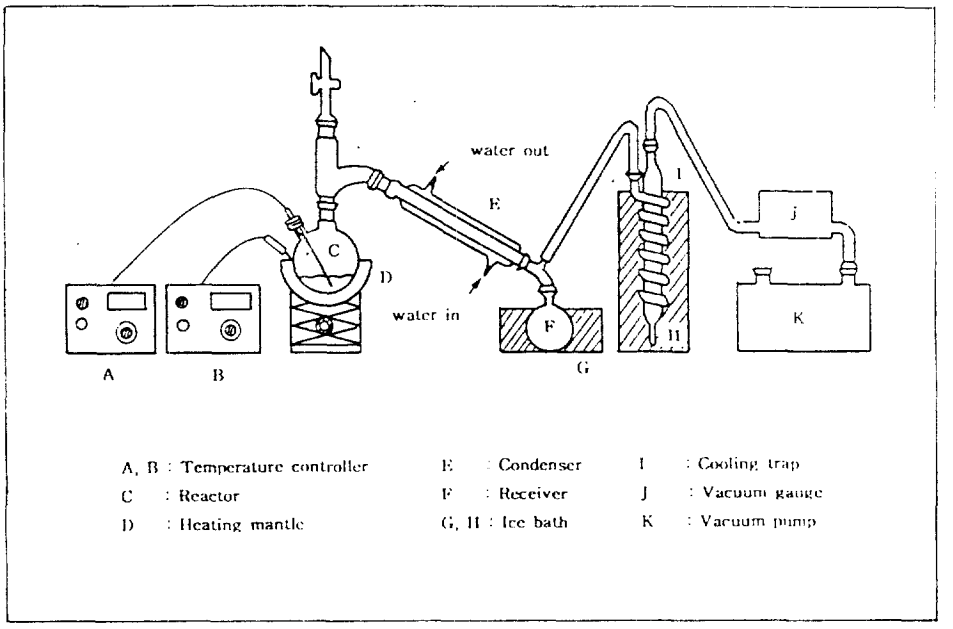

Fig. 1. Apparatus of vacuum separation of PCS.

결과 및 토론

1. PCS의 화학성 및 물성

PCS의 구조를 확인하기 위해 FT-IR spectrum분석을 하였으며 PCS-1, PCS-2, PCS-3에서는 600-920cm^{-1}, 1020과 1355cm^{-1}, 2100cm^{-1}에서 각각 Si-Me 기 Si-CH_2-Si와 Si-H기의 흡수피크를 확인할 수 있었으며 1250, 1400, 2900, 2950cm^{-1}에서 PDS 에서 확인한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 PCS의 구조를 동시에 확인할 수 있었다. 또한 PCS-1 에서는 Si-H(2100cm^{-1} 부근)와 Si-CH_3(1250cm^{-1}부근)의 세기가 거의 같은 크기이나 PCS-2, PCS-3에서는 Si-H 피크의 세기가 Si-Me기보다 작은 차이를 보이고 있다. 이러한 Si-H/Si-Me 의 비의 차이는 PDS에서 PCS로의 전환 반응 단계에서 Si-Si 결합의 분열과 이로인해 형성된 라디칼, Si-CH_3 결합의 재배열에 의한 Si-CH_2-Si 와 Si-H 결합 형성의 차이때문인 것으로 사료되었다.[6]

2. 분자량 측정

PCS의 분자량 분포를 보면 PCS-1의 경우는 M_n, M_w는 각각 $2.4x10^3$, $5.5x10^3$ 이었다. 또한 PCS-2의 경우는 M_n, M_w가 각각 $6.3x10^2$, $8.0x10^3$ 이었으며 PCS-3는 M_n, M_w가 각각 $7.2x10^2$, $1.1x10^4$ 이었다. 반응시간이 커질수록 분자량의 크기는 증가하였으며 이것은 반응시간이 증가할수록 PDS의 열분해 및 축중합으로 인한 고분자 성장 단계가 길어짐으로써 PCS 분자량의 증가에 영향을 미친 것으로 사료되어졌다. 이러한 분자량 분포의 차이는 PCS 를 용융방사하여 섬유화 할때 섬유의 열안정화에 상당한 영향을 끼칠 것으로 사료되며 이러한 분자량 분포의 차이를 섬유화에 알맞게 조절하는 기술이 계속적으로 연구되어야 할 것으로 사료되었다.

참고 문헌

1. L.J.Broutman and R.H.Krock, "Modern Composite Materials" Addison- Wesley, MA, 414 (1967)
2. K.G.Kleider, "Composite Materials" vol.4, Academic Press , New York, 230(1974)
3. R.L.Crane and V.J.Krukonis, *Ceramic Bull.*,54, 184(1975)
4. W.Watt and B.V.Perov, "Strong Fibers" vol.1, North-Holland-Amsterdam, New York ,206(1985)
5 F.J.Galasso, M.Basche and D.Kuehl, *J.Appl.Phys.Lett.*,9(1), 37(1966)
6. T. Ishikawa, M. Shibuya and T. Yamamura, *J.Mater.Sci.*,25, 2814(1990)