

LiAlH₄를 이용한 Modified PCS-DMVS 세라믹 전구체의 합성과 열분해 특성에 관한 연구

황택성

충남대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 4월 25일 접수)

The Study on the Synthesis and Their Thermal Degradation Properties of Modified PCS-DMVS Ceramic Precursor with LiAlH₄

Taek-Sung Hwang

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

†e-mail : tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received April 25, 1998)

요약: Hydrosilylation 반응에 의해 합성한 polycarbosilane-co-dichloromethylvinylsilane (PCS-DMVS)을 LiAlH₄로 환원시켜 새로운 세라믹 전구체를 합성하였다. 그들의 구조 및 열분해 특성을 FT-IR, ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR 및 TGA를 사용하여 분석하였다. Modified PCS-DMVS 세라믹 전구체의 전환율은 약 90%이었으며 열분해 수율은 최대 93 wt%로 환원전의 PCS-DMVS 보다 8% 증가하였다. 또한 열분해한 시료의 X-선 회절 실험결과 2θ=35°, 60°, 72°에서 결정성 피크가 관찰되었으며 이로부터 β-SiC의 결정구조가 입방체임을 확인하였다.

ABSTRACT: New ceramic precursors, polycarbosilane-co-dichloromethylvinylsilane were synthesized by hydrosilylation and reduction with LiAlH₄. The structure and thermal degradation properties of new PCS-DMVS copolymers were characterized by using FT-IR, ¹H-, ²⁹Si-NMR spectrometers and thermogravimetric analysis (TGA). The conversion of new PCS-DMVS ceramic precursors were about 90 percent. After thermal degradation in nitrogen gas at 1500 °C, the ceramic yield of modified PCS-co-DMVS ceramic precursor was 93 wt% and increased 8 percent comparing with pure PCS-DMVS copolymers. The crystalline peaks were observed at 2θ=35°, 60°, 72° after heat-treatment at 1500 °C. The crystal system of β-SiC was proved to be a cubic.

Keywords: polycarbosilane, modified polycarbosilane-co-dichloromethylvinylsilane, preceramic.

서 론

Polysilane계 세라믹 고분자는 1920년대에 영국의 Kipping이¹ 처음으로 합성하였으나 이를 응용하기 위한 적당한 용매가 없어 연구가 활발히 진행되지 못하였다. 1970년대 중반 Yajima 등이^{2,3} 열분해에 의한 polycarbosilane (PCS) 세라믹 전구체 제조법이 밝혀지면서 많은 연구 결과가 발표되었고 그 결과 결정

성이며 내열성이 있는 Nicalon 섬유 제조에 이르게 되었다.

또한 West 등은^{4,5} Yajima 등의³ 열분해에 의한 PCS 전환공정을 거치지 않고 세라믹 섬유를 제조할 수 있는 세라믹 전구체를 합성하기 위하여 공중합 방법에 의해 용해성 세라믹 전구체를 합성하였고, 이들의 열분해 특성을 규명하였다. 그러나 이들의 세라믹 전구체 합성방법은 polysilane을 합성하기 위하여

Na, K, Li 등과 같은 알칼리족 금속을 단독 혹은 혼합 촉매로하여 Wurtz-피셔 반응에 의해 합성한다. Wurtz-피셔 반응은 합성은 용이하나 생성물의 수득률이 낮으며, 반응시약의 반응성이 커서 취급이 어렵고 또한 반응조건이 격렬하여 환원성 치환기를 갖는 실란의 중합이 어렵고 부반응이 일어나기 쉬운 단점들을 지니고 있다.

최근에는 세라믹 전환율을 높이기 위한 방법으로 hydrosilylation 반응에 의한 세라믹 전구체 합성법이 발표되고 있으나,⁶⁻¹⁰ 아직까지 이 분야에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 반응 조건이 온화하고 생성물로부터 열분해 시 전환율을 높이기 위하여 hydrosilylation 반응을 통해 전보에서⁷ 백금촉매를 이용하여 합성한 modified polycarbosilane (PCS-DMVS)을 LiAlH₄ 환원제로 염소원자를 치환시켜 공중합체 내의 염소원자의 해리에 의한 중량감소율을 낮추어 열분해 수득률이 높은 세라믹을 제조하였다. 또한 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 LiAlH₄에 의한 치환 메카니즘과 치환체의 구조를 확인하였으며 열분해에 수율변화 및 최적열분해 메카니즘을 규명하였다.

실험

시약. PCS-DMVS 공중합체를 합성하기 위하여 dichloromethylvinylsilane (DMVS, CH₂=CHCl₂-SiCH₃)과 trunk polymer인 polycarbosilane (PCS, $\text{-(CH}_3\text{CH}_2\text{SiH)-}$ $\overline{M}_n=910$)은 순도 98%인 Aldrich Chemical사 및 일본탄소(주)의 특급시약을 사용하였다. 촉매로는 Aldrich사의 순도 99%인 H₂PtCl₆·6H₂O 특급시약과 환원제로 순도 98%인 lithium aluminum hydride (LiAlH₄) 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였으며 기타 용매는 석산약품(주) 제품을 상용의 방법에 따라 정제하여 사용하였다.

PCS-DMVS 전구체의 탈염소화 반응. 전보에서⁷ 백금촉매를 이용하여 탈수중합에 의해 합성한 PCS-DMVS 세라믹 공중합체로부터 LiAlH₄를 이용하여 염소원자를 수소로 치환하여 새로운 PCS-DMVS 공중합체를 합성하였다. 치환반응은 글로브 박스 내에서 질소치환하면서 행하였으며 LiAlH₄를 THF에 현탁시켜 drop funnel에 넣고 PCS-DMVS

공중합체를 0 °C로 냉각한 후 교반하면서 서서히 환원제를 첨가하였다. 반응물을 6시간 동안 상온에서 교반시킨 후 미반응 환원제와 미반응 공중합체를 제거하기 위하여 증류수로 반응물을 세척하고 이것을 THF에 다시 용해하여 glass filter를 사용하여 침전물을 제거한 후 메탄올에 재침전하고 여과한 후 침전 생성물을 60 °C 진공오븐에서 24시간 동안 감압건조하여 탈염소화된 새로운 PCS-DMVS 세라믹 전구체를 합성하였다.

분석. 적외선 분광 분석은 MIDAC사의 FT-IR 분광기를 사용하여 주파수 4000~400 cm⁻¹ 범위에서 주사시간을 32로 하고 resolution은 4 cm⁻¹로 하고 시료/KBr을 1/200 mg비로 혼합하여 KBr pellet을 제조한 후 스펙트럼 분석을 하였다.

¹H-NMR 스펙트럼 분석은 300 MHz Bruker DMX 300을 이용하였고, ²⁹Si-NMR 스펙트럼 분석은 600 MHz Bruker DMX 600을 사용하여 CDCl₃ 용매와 TMS를 기준물질로 하여 분석하였다. 열중량 분석(TGA)은 DuPont 2100 열중량분석기를 이용하여 질소기류 하에서 승온속도 4 °C/min로 하여 20 °C에서 1000 °C 범위에서 분석하였다. 또한 시료의 열분해 전후 결정상태를 확인하기 위하여 Rigaku D/max IIIb, X-ray diffractometer를 이용하였으며, 파장 1.54 Å CuKα 단색광하에서 주사속도 4 °C/min으로 하여 5~80° 각도범위에서 측정하였다.

결과 및 고찰

PCS-DMVS의 염소치환 반응. 열분해에 따른 염소원자의 해리반응에 의한 세라믹 전구체로부터 세라믹 전환시 수득률 저하를 막기 위해 LiAlH₄로 전보의⁷ 방법에 따라 합성한 PCS-DMVS 공중합체를 염소치환시켜 새로운 세라믹 전구체를 합성한 반응식이 Fig. 1에 나타나 있다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 백금촉매에 의해 합성한 PCS-DMVS 세라믹 공중합체 (I)는 LiAlH₄에 의해 공중합체 중의 염소원자가 수소와 치환반응을 하여 탈염소화된 공중합체 (II)를 생성하였으며 이들의 구조를 Fig. 2의 적외선 스펙트럼과 Figs. 3, 4의 NMR 스펙트럼으로부터 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 PCS, PCS-DMVS와 LiAlH₄로 환원시

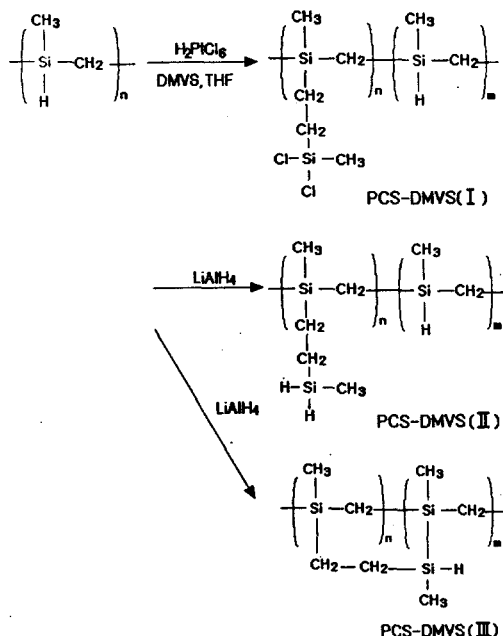


Figure 1. Synthetic mechanism of modified PCS-DMVS ceramic precursor by H_2PtCl_6 and $LiAlH_4$.

커 염소원자와 수소를 치환시켜 합성한 새로운 PCS-DMVS의 구조변화를 알아보기 위해 측정한 FT-IR spectra이다.

Fig. 2의 (a)에서 보는 바와 같이 PCS 세라믹 전구체의 경우 2950과 2900 cm^{-1} 에서 C-H 신축진동 피크와 2100 cm^{-1} 에서 Si-H 신축진동, 1400 cm^{-1} 에서 Si-CH₃의 C-H 굽힘진동, 1355 cm^{-1} 에서 Si-CH₂-Si 내의 CH₂ 굽힘진동, 1260 cm^{-1} 에서 Si-CH₃ 및 1020 cm^{-1} 에서 Si-CH₂-Si의 CH₂ 굽힘진동과 800 cm^{-1} 에서 Si-CH₃의 굽힘진동이 나타나는 것으로 보아 PCS 구조임을 확인하였다.¹¹

한편 Fig. 2(b)는 염소치환되기 전의 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 FT-IR 스펙트럼으로 (a)에서 강하게 나타났던 Si-H의 피크 강도가 수소화규소 반응으로 급격히 감소하였으며, PCS에서 나타나지 않던 534 cm^{-1} 부근의 Si-Cl에 의한 피크가 (b)에서 나타나는 것으로 보아 PCS-DMVS 세라믹 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 2(c)에 나타난 스펙트럼은 PCS-DMVS 세라믹 전구체를 $LiAlH_4$ 로 염소원자를 치환시켜 합성한 PCS-

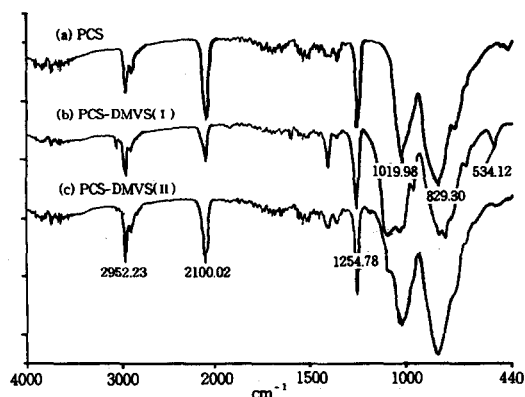


Figure 2. FT-IR spectra of PCS, PCS-DMVS and modified PCS-DMVS ceramic precursors.

Table 1. Infrared Absorption Bands of PCS, PCS-DMVS and Modified PCS-DMVS Copolymers

PCS	PCS-DMVS	modified PCS-DMVS	assignment
	534 (m)		Si-Cl
829 (s)	827 (s)	827 (s)	r Si-C(Si-CH ₃)
1020 (s)	1029 (s)	1029 (s)	w Si-CH ₂ -Si
1254 (s)	1256 (s)	1256 (s)	C-H deformation
1339 (w)	1339 (m)	1339 (w)	C-H deformation
1362 (w)	1362 (w)	1362 (w)	w Si-CH ₂ -Si
1406 (w)	1406 (w)	1406 (w)	δ C-H
2100 (m)	2100 (m)	2100 (m)	V Si-H
2900 (w)	2900 (w)	2900 (w)	V C-H(CH ₃)
2953 (m)	2952 (m)	2952 (m)	V C-H(CH ₃)
3053 (w)	3053 (w)	3053 (w)	Si-CH ₂ -CH ₂

s: Strong, m: Medium, V: Stretching, w: Wagging, δ : Bending, r: Rocking.

DMVS 세라믹 전구체로 (c)의 스펙트럼에서 보는 바와 같이 염소원자가 수소로 치환됨에 따라 Si-Cl에 의한 피크가 사라지고, Si-H 피크의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이로부터 $LiAlH_4$ 에 의한 수소치환 PCS-DMVS 세라믹 전구체가 합성되었음을 확인하였고 이들 스펙트럼에 대한 자세한 피크의 assignment한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 3은 PCS-DMVS 세라믹 전구체를 $LiAlH_4$ 로 염소원자를 수소치환시킨 후 치환 전후의 구조변화를 확인하기 위하여 분석한 proton NMR 스펙트럼이다.

Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 trunk polymer로

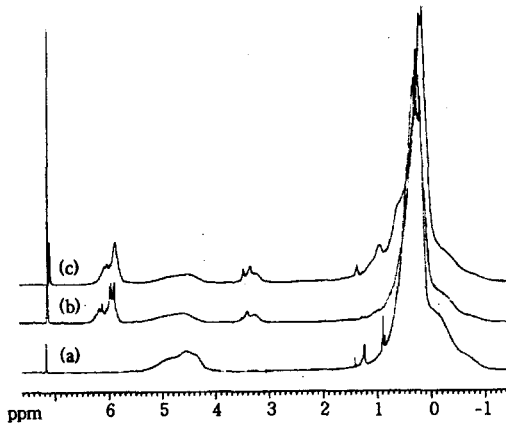


Figure 3. ¹H-NMR spectra of PCS, PCS-DMVS and modified PCS-DMVS: (a) PCS, (b) PCS-DMVS, (c) modified PCS-DMVS.

사용한 PCS의 경우 특성피크인 Si-H는 $\delta=4\sim 5$ ppm에서 그리고 구조내의 CH₂에 의한 피크가 $\delta=0$ ppm 부근에서 강하게 나타나고 있는 반면 (b)에서 보는 바와 같이 수소치환 전의 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 경우 수소화첨가 반응에 의해 (a)에서는 나타나지 않던 CH₂-CH₂에 의한 피크가 $\delta=3.5$ ppm 부근에서 나타났으며, 또한 $\delta=6$ ppm 부근에서 나타나는 피크는 미반응 단량체 중의 비닐기 (CH₂=CH-)에 의해 나타나는 것으로 사료되었다. 그리고 (c)에서 보는 바와 같이 LiAlH₄에 의해 염소원자가 수소로 치환된 PCS-DMVS 세라믹 전구체는 (b)의 경우와 스펙트럼에는 차이가 없었으며 단지 $\delta=4.5$ ppm 부근에서 나타나던 피크가 $\delta=3.5$ ppm 부근으로 γ -shift 하여 강도가 증가하는 것으로 보아 LiAlH₄에 의한 PCS-DMVS 세라믹 전구체 내의 염소원자가 수소로 치환되었음을 확인할 수 있었다.

한편, Table 2는 수소첨가 반응에 의한 SiH 피크의 양적 변화를 알아보기 위해 CH와 SiH의 비를 계산한 결과이다.

Table 2는 proton NMR 스펙트럼 상의 $\delta=0$ ppm 부근의 CH_x에 의한 피크와 Si-H에 의한 $\delta=4\sim 5$ ppm에서의 강도 비를 계산한 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이 수소첨가 반응이 진행됨에 따라 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 경우 SiH가 촉매의 활성화로 인해 비닐기와 반응으로 강도가 급격히

Table 2. Intensity Ratios of CH and SiH Peak in ¹H-NMR Spectrum

samples ratio	PCS	PCS-DMVS	modified PCS-DMVS
SiH	0.084	0.047	0.053
CH/SiH	10.788	18.2622	16.423

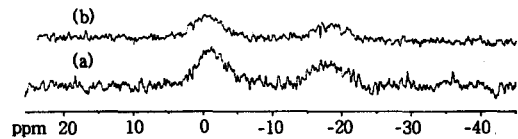


Figure 4. ²⁹Si-NMR spectra of PCS (a) and modified PCS-DMVS ceramic precursors (b).

줄어들었으나 LiAlH₄에 의한 염소원자의 치환반응 후 생성된 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 경우 SiH의 강도가 증가하는 것으로 보아 염소치환 반응이 이루어졌음을 다시 한번 확인할 수 있었다. 또한 PCS에 DMVS가 그래프팅됨에 따라 DMVS의 메틸기에 의한 CH기의 증가와 SiH의 감소로 CH/SiH의 비가 급격히 증가를 하였으나 LiAlH₄에 의한 환원반응으로 SiH가 증가됨으로써 CH/SiH비가 감소하는 것으로 보아 다른 부반응 없이 염소원자가 수소원자로 환원되었음을 양적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 합성한 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 구조를 확인하기 위한 ²⁹Si-NMR 스펙트럼이다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 PCS의 경우 $\delta=-0.5, -17.5$ ppm에서 PCS의 SiC₃H와 SiC₄에 의한 피크가 나타났으며 PCS-DMVS 공중합체의 경우 PCS에서 나타나던 $\delta=-0.5, -17.5$ ppm에서 피크 강도가 낮아졌으며 $\delta=-0.5$ ppm의 SiC₃H에 의한 피크 및 $\delta=-17.5$ ppm의 SiC₄에 의한 피크가 중합반응에 의해 DMVS가 그래프팅됨에 따라 +2 ppm만큼 왼쪽으로 shift (γ -shield effect)되는 것으로 보아 PCS-DMVS 세라믹 전구체가 합성되었음을 다시 한번 확인할 수 있었다.¹²

한편 합성한 PCS-DMVS 세라믹 전구체를 환원제인 LiAlH₄의 양을 달리하면서 염소를 수소로 치환시켜 합성한 세라믹 전구체의 환원제 양에 따른 열분해 수율변화를 알아보기 위하여 TGA분석을 하였는데 그 결과가 Fig. 5에 나타나 있다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 수평균 분자량이 1730

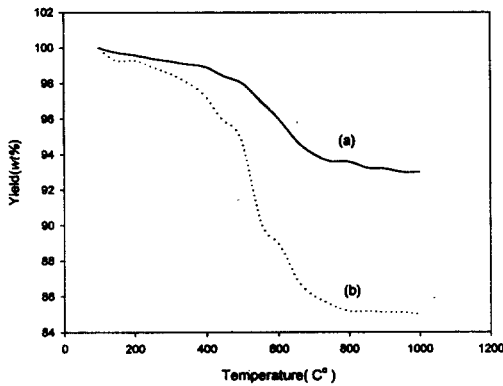


Figure 5. TGA curves of PCS-DMVS and modified PCS-DMVS ceramic precursors: (a) before reduction and (b) after reduction.

인 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 열분해 수율은 85%이었으며 이를 환원제 (LiAlH_4)를 사용하여 합성한 modified PCS-DMVS 세라믹 전구체의 열분해 수율은 Pt 촉매의 양이 0.3 wt%인 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 경우 93 wt%로 염소치환 전의 수율보다 8%의 증가율을 보였다. 이렇게 열분해 수율이 증가하는 원인은 LiAlH_4 에 의해 염소가 치환되면서 저분자가 활성화되어 긴사슬의 세라믹 전구체가 생성되어 분자량이 증가하고, 또한 치환반응 중 가교반응이 진행되어 열분해 수율이 높게 나타나는 것으로 생각되었는데, 이는 세라믹 수율이 고분자 전구체의 분자량에 의존한다는 보고와도 잘 일치하였으며 이들 결과로부터 고밀도 세라믹을 얻기 위한 전구체로 적당하다고 생각되었다.^{11,13}

Fig. 6은 LiAlH_4 로 염소를 치환시킨 PCS-DMVS 세라믹 전구체를 단계별로 1500 °C까지 열분해시킨 후 얻은 세라믹을 X-선 회절분석한 결과이다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 PCS-DMVS 세라믹 전구체를 800, 1000 °C로 열분해한 세라믹의 경우 β -SiC의 (2 2 0)와 (3 1 1)의 회절피크는 나타나지 않았으며 1000~1200 °C 사이에서는 탈수소 반응과 함께 비정질의 세라믹 구조에서 결정형 세라믹 구조로 전환되어 세라믹의 결정피크가 나타나기 시작하였다. 또한 1500 °C로 열분해한 후 분석한 세라믹의 경우 세라믹의 결정피크가 뚜렷이 나타나는 것으로부터 β -SiC 세라믹으로 전환되었음을 확인하였다. 그러나

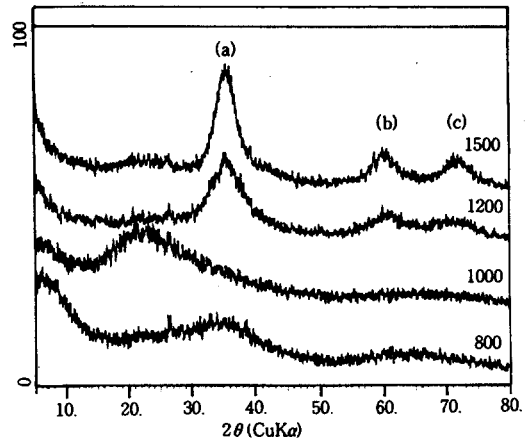


Figure 6. X-ray diffraction patterns of SiC ceramic converted from modified PCS-DMVS ceramic precursor after thermal degradation.

Table 3. X-Ray Diffraction Pattern of Modified PCS-DMVS Ceramic Precursor at 1200, 1500 °C

peak	2θ		d-spacing		intensity	
	1200 °C	1500 °C	1200 °C	1500 °C	1200 °C	1500 °C
1(111)	35.179	35.183	2.551	2.530	272.6	369.9
2(220)	60.728	59.944	1.525	1.543	114.1	143.1
3(311)		71.28		1.324		129.7

이들 결정피크가 잘 발달되지 못한것으로 보아 생성된 결정들은 미세결정임을 확인하였으며 이들의 결정구조를 Bragg 식 ($\lambda = 2d \sin \theta$)을¹⁴ 이용하여 관찰된 각 결정피크들의 θ 값으로 면간거리(d -spacing)를 구하였고, 이것에 따라서 ($h k l$) 결정면을 정하였다. 그 결과 결정구조는 입방정체로 나타났으며, (1 1 1) 결정면의 면간거리를 이용하여 구한 탄화규소 결정의 한 면의 거리, 즉 (1 0 0) 결정면의 면간거리 a 는 4.38 Å이었다. (1 0 0) 결정면의 면간거리에 따라서 각 결정면들의 면간거리를 Table 3에 나타내었다. 지수 ($h k l$)의 결정면군의 면간거리 d 값은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

열분해온도가 1200 °C에서 나타나기 시작한 결정피크가 1400 °C로 온도가 증가함에 따라 결정이 성장하는 것을 알 수 있다.

결 론

높은 열분해 수율의 세라믹을 얻기 위하여 합성한 modified PCS-DMVS 세라믹 전구체를 합성하고 열분해 특성을 확인한 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

백금촉매를 사용하여 합성한 PCS-DMVS를 LiAlH₄ 환원제로 탈염소화 반응시킨 세라믹 전구체는 93%의 전환율을 나타내었다. 또한 0.3 wt%의 촉매량으로 합성한 수평균 분자량이 1730인 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 열분해 수율은 85%이었으며, LiAlH₄ 환원제로 탈염소화 반응시켜 합성한 modified PCS-DMVS 세라믹 전구체의 열분해 수율은 93 wt%로 염소치환 전의 수율보다 8%의 증가율을 보였으며 이들 결과로부터 고밀도 세라믹을 얻기 위한 전구체로 적당하다고 생각되었다. 한편 PCS-DMVS 세라믹 전구체로부터 결정성 β -SiC를 제조하기 위해서는 열분해 온도를 1500 °C 이상으로 유지해야 하며 고수율의 세라믹을 제조하기 위해서는 분자량과, 촉매량의 조절과 공중합체 내의 염소원자를 치환시켜 가교화해야 할 것으로 생각되었다.

감사의 글: 이 논문은 1997년 학술진흥재단의 자유훈조연구비에 의해 연구되었으며 본 논문의 기초를 마련한 화학연구소의 임정훈군에게 심심한 감사의 말씀을 전합니다.

참 고 문 헌

1. F. S Kipping, *J. Chem. Soc.*, **119**, 830 (1921).
2. S. Yajima, K. Okmura, J. Hayashi, and M. Omori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 324 (1976).
3. S. Yasjima, Y. Hayashi, and J. Hayashi, *J. Mat. Sci.*, **13**, 2569 (1978).
4. R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, H. Yu, and R. Sinclair, *Ceram. Bulletin*, **62**, 8 (1983).
5. C. X. Liao and W. P. Weber, *Macromolecules*, **26**(4), 563 (1993).
6. W. Uhlig, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **33**(2), 239 (1995).
7. T. S. Hwang and J. H. Lim, *Polymer(Korea)*, **22**(2), 194 (1998).
8. T. Tamaka, N. Tamari, I. Kondoh, and M. Iwasa, *J. Ceram. Soc. Jan.*, **102**(7), 680 (1994).
9. Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mat. Sci.*, **18**, 3633 (1983).
10. Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mat. Sci.*, **21**, 321 (1986).
11. D. J. Carlsson, J. D. Cooney, S. Gauthier, and D. J. Worsfold, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**(2), 237 (1990).
12. T. Taki, M. Inui, K. Okamura, and M. Sato, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1119 (1989).
13. E. Bouillon, R. Railler, R. Naslain, E. Bacque, J. P. Pillot, M. Birat, J. Dunogues, and P. V. Houn, *Chem. Mater.*, **3**, 356 (1991).
14. T.-S. Hwang, K. S. Hong, and W. K. Lee, *Polymer (Korea)*, **21**(4), 667 (1997).