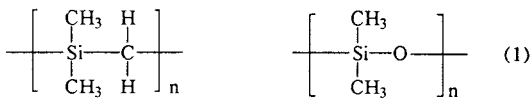


탄화규소고분자 재료

박 영 태

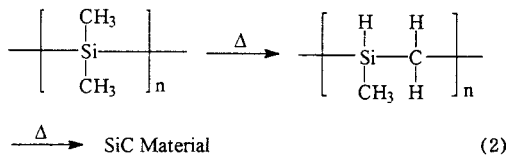
1. 서 론

탄화규소고분자(polycarbosilanes)는 고분자의 주사슬에 유기규소그룹과 하나 이상의 유기탄소그룹으로 이루어진 고분자물질을 말하며, 최근에 산업적 뿐만 아니라 학문적으로도 많은 관심을 모으고 있다.¹ 우선, 전자 구조적인 측면에서 보면 탄화규소고분자 중에서 하나의 규소와 하나의 탄소원소가 주사슬을 이루고 있는 poly(silmethylene)은 산업적으로 중요한 위치를 차지하고 있는 실록산고분자(polysiloxane) 일명 “실리콘(silicone)” 물질과 등전자(isoelectronic)적인 관계에 있다(식 1).



실록산고분자에 관한 기초적인 연구가 비교적 오랫동안 많이 진행되어 왔으며, 산업적으로는 각 분야에 걸쳐 다양하게 사용되고 있다.² 이에 비해, 탄화규소고분자에 관한 연구는 비교적 최근에 이르러서 활발히 진행되고 있다. 다음으로, 탄화규소고분자의 형태 구조적으로 보면 선형(linear)과 가지형(branched) 그리고 고리형(cyclic) 및 다중고리형(polycyclic) 뿐만 아니라 침상돌기형(dendrimer) 등의 여러 가지의 형태가 알려져 있다.

특히, 1975년에 Yajima 등이 실리콘카바이드(SiC) 세라믹재료로 사용하기 위해 전구물질로서 탄화규소고분



자를 발견한 이후(식 2),³ 열분해반응을 통하여 많은 양의 SiC를 줄 수 있는 탄화규소고분자 물질의 연구가 활발히 진행되어 왔다.⁴

현재, 미국의 Dow Corning과 일본의 Nippon Carbon 및 Ube Industries 등의 회사에서는 SiC 세라믹섬유로서 Nicalon과 Tyranno의 상품명으로 1980년대에 이미 개발하여 시판하고 있다.

최근에는 탄화규소고분자 중에서도 규소원소와 방향족 유기그룹으로 이루어진 (d-p) π 공액고분자계 또는 Si-Si의 σ -결합과 방향족 유기그룹의 π -결합을 가진 σ - π 공액고분자계에 관한 연구가 많이 수행되고 있다. 이들 새로운 탄화규소고분자 재료는 전기적 전도성 또는 반도체성 나아가서는 발광(light-emitting)소재와 복합재료 등으로서의 응용가능성까지도 보여주고 있다.

본 논고에서는 이와 같이 현재 관심이 매우 높은 탄화규소고분자에 관하여 이들의 합성과 물성, 화학개질반응(chemical modification reaction) 및 응용분야에 관해 간략히 서술하고자 한다.

2. 탄화규소고분자의 합성과 물성

탄화규소고분자를 합성하기 위해서는 개환중합반응



박영태

- 1982 연세대학교 화학과(B.S)
- 1984 연세대학교 화학과(M.S)
- 1986 태평양화학기술연구소
- 1986~ University of Southern California, 화학과(Ph.D)
- 1990~ University of Illinois at Urbana-Champaign, 재료공학과(Post-Doctor)
- 1992~ 계명대학교 화학과 조교수
- 현재

Polycarbosilanes Materials

계명대학교 화학과(Young Tae Park, Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea)

(ring-opening polymerization), 축중합반응 (polycondensation), 탈수소 축중합반응 (dehydropolycondensation), 수소화규소 첨가반응 (hydrosilylation reaction)에 의한 중합, 그리고 교차짜지음 중합반응 (cross-coupling polymerization) 등의 방법을 사용하고 있다. 여기에서는 합성방법에 따른 탄화규소고분자의 종류와 화학반응 및 생성된 고분자의 간단한 물성에 관하여 살펴보기로 한다.

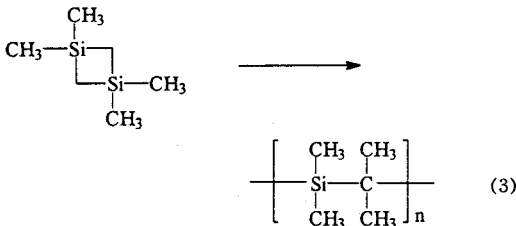
2.1 개환중합반응 (Ring-Opening Polymerization Reaction)

대체적으로 4각형과 5각형을 이루는 고리화합물들의 단량체는 고리-스트레인 (ring-strain)을 가지고 있기 때문에 적당한 화학반응을 통하여 고리가 열리면서 중합이 일어나도록 할 수 있다. 생성되는 탄화규소고분자와 단량체별로 개환중합반응을 분류하여 서술하였다.

2.1.1 Poly(silmethylene)s; 1,3-Disilacyclobutane 류 단량체

(Chloromethyl)chlorosilane을 Mg 금속 존재하에서 반응시켜 단량체 1,3-disilacyclobutane을 합성한다.⁵

또는 monosilacyclobutane을 고온에서 열분해반응에 의하여 단량체를 합성하기도 한다.⁶ 1,3-Disilacyclobutane 단량체들은 고리내의 고리-스트레인 (ring-strain)때문에 다양한 방법으로 개환중합을 할 수 있다 (식 3).

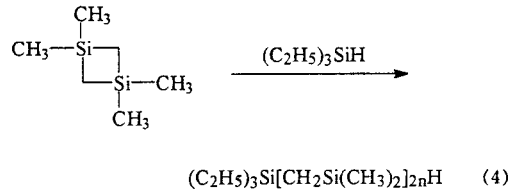


예를 들면, PhLi과 반응시키거나⁷ 또는 열을 가하여⁸ 고리화합물을 개환중합 할 수 있다. 뿐만 아니라 활성탄에 소량의 Pt 금속(10-100 ppm 정도)을 담지한 촉매 또는 chloroplatinic acid의 촉매와의 반응으로도 중합이 가능하다.⁹ H₂PtCl₆와 물의 양 등 다양한 실험조건에 관한 연구가 보고되었으며, H₂PtCl₆ × 6H₂O의 실험조건일 때 열린계와 닫힌계에서 M_n이 각각 1.2 × 10⁵ 및 1.7 × 10⁵인 고분자를 얻었다.¹⁰ 그리고 이들의 중합은 이온메카니즘으로 일어난다고 제안되고 있다.¹¹

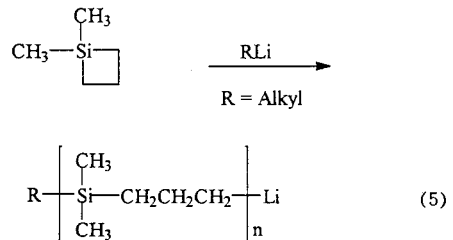
Triethylsilane(C₂H₅)₃SiH를 단량체와 같이 사용하여 중합함으로써 합성하는 고분자의 분자량을 조절할 수 있으며 540과 4800 정도의 telomer를 얻을 수 있다(식 4).

2.1.2 Poly(silabutane)s; Monosilacyclobutane류 단량체

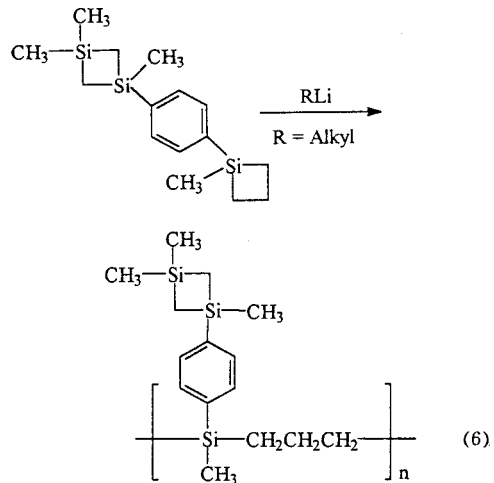
1,3-Disilacyclobutane과 마찬가지로 monosilacyclo-



butane도 기체상이나 액체상의 고온에서 개환반응이 일어나지만, 원하는 중합체 외에 1,3-disilacyclobutane도 같이 형성된다.¹² 1,1-Dichlorosilacyclobutane의 열분해에 의한 중합이 발표되었으며 약 30%의 무색 고체형태의 고분자를 합성하였다.¹³ 또한, n-BuLi/HMPA 촉매 존재하에서도 음이온 개환중합반응이 일어난다(식 5).¹⁴



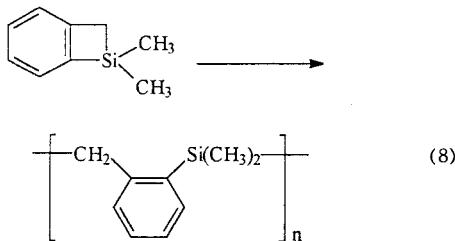
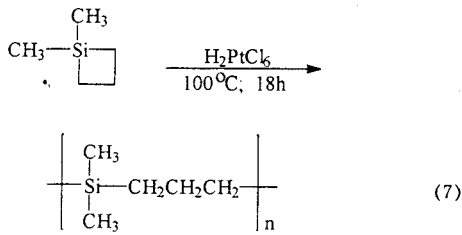
한편, 입체적인 이유로 인하여 monosilacyclobutane은 alkyl lithium과 반응하여 중합되지만 1,3-disilacyclobutane은 중합반응이 일어나지 않는다(식 6).¹⁵



H₂PtCl₆의 백금촉매와 100 °C의 조건에서 18시간 동안 반응시키면 1,3-disilacyclobutane의 생성을 억제하면서 탄화규소고분자를 합성할 수 있으며 이들의 구조결정도 보고되었다(식 7).¹⁶

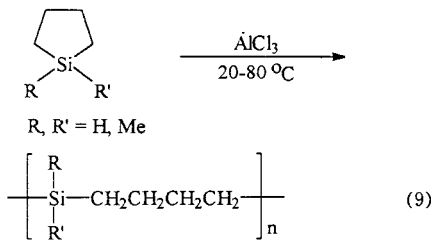
하나의 이중결합을 포함하는 1,1-dimethyl-2,3-benzo-1-silacyclobutene도 열분해반응이나¹⁷ 또는 n-BuLi¹⁸

및 라디칼¹⁹ 개시제 등에 의한 개환중합이 보고되었다 (식 8).



2.1.3 Poly(silapentane)s; Monosilacyclopentane류 단량체

Monosilacyclopentane 유도체는 AlCl_3 존재하에서 반응하여 개환중합을 하며 선형의 고분자를 형성한다 (식 9).²⁰

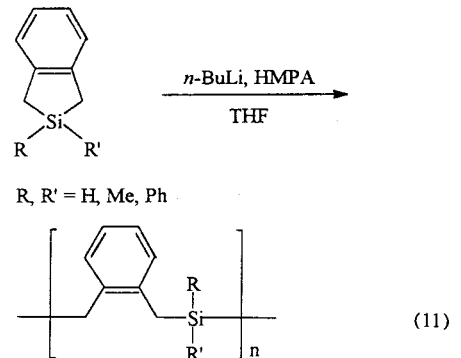
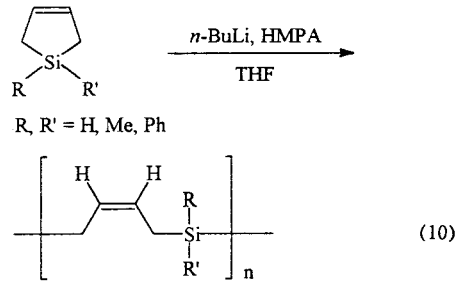


그러나, 같은 조건에서 monosilacyclohexane 유도체들은 중합반응이 일어나지 않는다.²¹

2.1.4 Poly(silapentane)s; 1-Silacyclopent-3-ene류 단량체

미국의 Weber교수는 1-silacyclopent-3-ene 유도체들을 $n\text{-BuLi/HMPA}$ 촉매와 함께 반응시키는 소위 음이온 개환중합반응을 통하여 2개의 규소원소 사이에 4개의 탄소원소가 있으며 탄소그룹에 하나의 $\text{C}=\text{C}$ 의 결합을 지닌 탄화규소고분자를 합성하였다(식 10).²² 또한, 음이온 개환중합반응을 통하여 얻어진 고분자의 입체구조를 ^1H 및 ^{13}C -NMR 등의 분광기기를 사용하여 확인하였다. 특히, 단량체에 존재하는 $\text{C}=\text{C}$ 에 결합된 두 개의 수소는 고분자에서도 *cis* 형태의 구조를 그대로 유지하고 있다.

한편, 3,4-benzosilacyclopentene도 같은 조건에서 개환중합반응을 일으킨다(식 11).²³



TGA분석으로 볼 때 (식 10)의 고분자물질은 450°C 에서 대부분의 무게의 감소가 일어나며 탄화율(char yield)은 대체적으로 낮다(0-20%). 그러나, SiH_2 또는 vinyl 작용기가 존재하는 고분자에서는 20-57%의 높은 탄화율을 보이고 있으며, 이것은 가지형 고분자(branched polymer)의 특성이거나 또는 수소화규소 첨가반응(hydrosilylation reaction)을 통한 가교반응이 일어나기 때문으로 설명하고 있다.²⁴ 1,1-Dimethyl-1-silacyclopent-3-ene 단량체의 경우에는 $\text{WCl}_6/\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Al}(\text{isoBu})_3$ 의 촉매계에서도 개환중합이 일어나며 같은 종류의 탄화규소고분자를 형성한다.²⁵

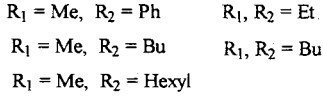
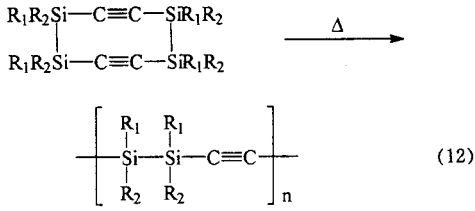
2.1.5 Poly[(disilanyl)ethynylene]; 1,2,5,6-Tetra-silacycloocta-3,7-diyne류 단량체

일본의 Ishikawa교수는 1,2,5,6-tetrasilacycloocta-3,7-diyne 유도체를 230°C 의 탈기체된 관에서 개환중합시켜 분자량 M_w 가 220000인 poly[(disilanyl)ethynylene]을 87%의 높은 수율로 합성하였다(식 12).²⁶

위의 개환중합은 단량체내의 ethynyl-silicon 결합이 열분해로 인한 균일분해(homolytic scission)반응을 하면서 silyl 라디칼이 형성된 후, 생성된 라디칼이 다시 단량체의 ethynyl 탄소를 공격함으로써 중합반응이 계속하여 일어나는 것으로 추측된다.

2.2 축중합반응(Polycondensation Reaction)

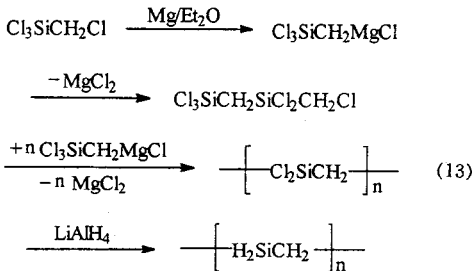
축중합이란 단량체가 고분자화반응을 진행할 때에 물



또는 염(salt) 등의 간단한 분자들이 제거되어 나오면서 중합하여 고분자를 생성하는 중합의 한가지 방법이다. 여기에서는 축중합에 사용된 단량체의 종류와 이용된 화학 반응의 형태에 따라 분류하여 설명하기로 한다.

2.2.1 Chloromethylchlorosilane류 단량체(Grignard 반응)

(Chloromethyl)trichlorosilane의 단량체를 diethyl-ether용매 및 Mg과의 소위 Grignard 짝지음 축중합반응을 시행하여 poly(dichlorocarbosilane)을 합성하고, 또한 생성된 고분자를 계속하여 LiAlH₄와의 환원반응을 통하여 가교가 많이 된 새로운 탄화규소고분자를 합성하였다(식 13).²⁷

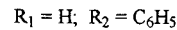
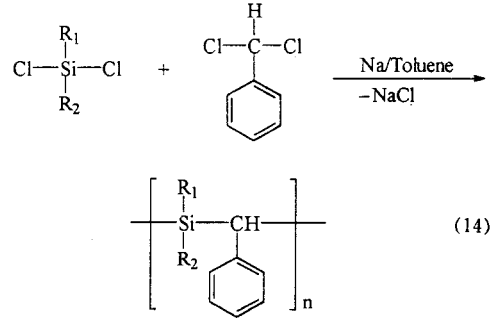


최종적으로 합성된 고분자의 분자량 M_n 은 3000-50000으로서 약 7 정도의 다분산도(polydispersity)를 가지는 넓은 분자량 분포를 나타내고 있다. IR이나 NMR상으로 볼 때 얻어진 고분자는 Si-CH₂의 머리 대 꼬리(head to tail)의 구조를 가지며 SiC 세라믹 전구물 질로 많이 사용하여 왔다. Grignard 반응 때에 CuCN을 촉매로 넣어주면 분자량이 증가하며,²⁸ 또한 중간단계의 고분자를 분리없이 그대로 환원반응을 시행함으로써 전체의 수율을 높일 수 있다.²⁹ 질소대기하 1000 °C에서 열분해하면 58-80%의 세라믹수율을 나타내며, 가교반응이 잘 일어나도록 80-200 °C에서 경화를 시키면 80% 이상의 매우 높은 탄화율을 보이고 있다. 한편, 단량체(chloromethyl)trichlorosilane 화합물 자체도 산소에 대한 민감도가 낮은 세라믹 전구체로 적당하며, 낮은 가교

반응 온도와 분자량으로 섬유(fiber)형태 보다는 기질(matrix)형태로서의 응용이 더 적당하다.

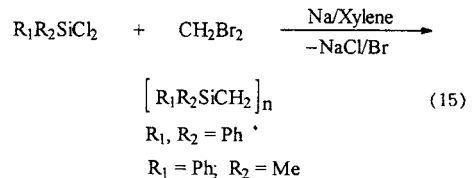
2.2.2 Dihalosilane과 Dihalomethane류 단량체(Wurtz 반응)

Dichlorosilane과 dichloromethane 유도체를 톨루엔 용매하 Na 금속과 소위 Wurtz 환원성 짝지음 축중합반응에 의해 탄화규소고분자를 합성하였다(식 14).³⁰



알코올을 사용한 침전법에 의해 합성한 고분자를 정제할 수 있으며, 여러 가지 분광분석의 결과 고분자의 주사슬에 규소와 탄소 원소들이 통계적 교대중합체의 형태로 존재함을 나타내고 있다.

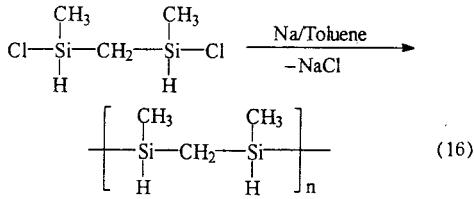
Methylene bromide와 dichlorosilane 유도체들도 축중합반응을 일으켜서 규소와 탄소 원소간에 교대중합체를 이루고 있는 것으로 나타났다(식 15).³¹



Phenylmethyldichlorosilane의 경우, M_n 이 약 8500인 탄화규소고분자를 81% 수득율로 얻었으며, 합성된 고분자를 1100 °C에서 열분해함으로써 18.3%의 세라믹 수율을 나타내고 있다. 한편, diphenyldichlorosilane의 경우에는 M_n 이 약 3600인 탄화규소고분자를 98% 수득율로 얻었으며 이 고분자를 같은 온도에서 열분해하여 23%의 세라믹수율을 얻고 있다.³²

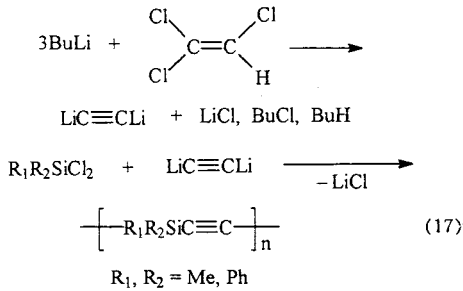
탄화규소고분자 물질의 세라믹수율을 높이기 위해서는 고분자 내의 C-H/Si-H의 비율을 증가시켜 Si-H결합의 가교반응이 쉽게 일어나도록 하고 있다. 이를 위해 사용할 수 있는 단량체로서 1,3-dichloro-1,3-disilylmethane을 methylenechloride의 silylation반응을 통하여 합성할 수 있다.³³ 얻어진 단량체를 톨루엔 용매하 Na 금속과 환원성 짝지음 축중합반응에 의해 탄화규소고분자를 합성

하였으며, 이는 산소와 탄소가 낮게 함유된 세라믹을 줄 수 있다고 보고되었다(식 16).³⁴



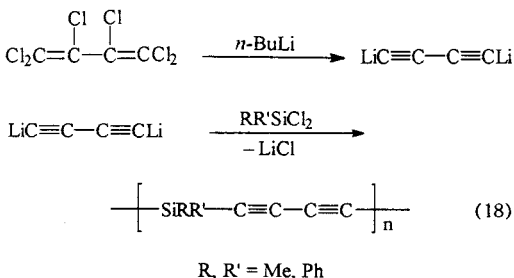
2.2.3 Chlorosilane과 Acetylide류 단량체(Lithium 유기금속화합물)

미국의 Barton교수와 프랑스의 Corriu교수 연구팀은 chlorosilane과 acetylide 단량체들의 공중합체이며 SiC의 세라믹 전구체로서 poly(silyleneacetylene)류의 탄화규소고분자에 관하여 독자적으로 많이 연구하였다.³⁵ 우선, Barton교수는 trichloroethylene으로부터 리튬화(lithiation) 반응을 통하여 만든 dilithioacetylene과 dichlorosilane의 공중합에 의해 poly(silyleneacetylene)을 합성하였다(식 17).³⁶



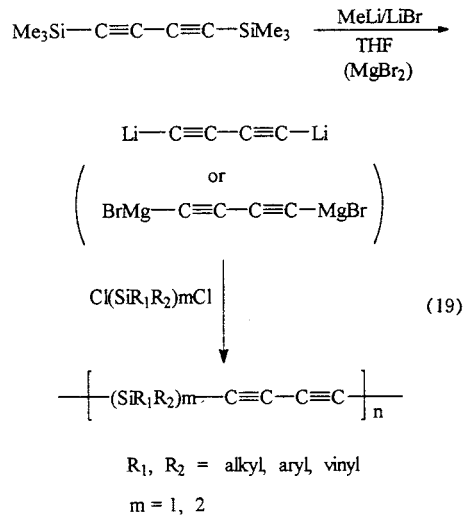
합성된 고분자는 THF, chloroform, 및 benzene 등에 용해되며 M_w 는 20000-30000의 평균분자량을 가진다. TGA 결과 1100 °C에서 약 80%의 높은 세라믹수율을 나타내며, 용융방사로 만든 섬유는 경화된 후에 열분해되어 다양한 탄소류를 포함하는 SiC 세라믹으로 얻어졌다.

또한 hexachlorobutadiene을 출발물질로 사용하여 만든 dilithiodiacetylene 및 dichlorosilane과의 축중합을 통하여 poly(silylenediacetylene)류의 고분자도 합성하였다(식 18).³⁷



합성된 고분자는 TGA 상으로 1000 °C에서 열에 의한 가교현상으로 인하여 단지 20%의 무게감소만 일어난다. 그리고 DSC 상으로는 100-150 °C에서 강한 발열피크를 보이고 있으며 ¹³C NMR으로도 sp 혼성결합의 탄소는 보이지 않음으로서 1,2- 또는 1,4-첨가반응으로 인한 고분자의 가교현상이 일어나는 것으로 풀이된다.³⁸

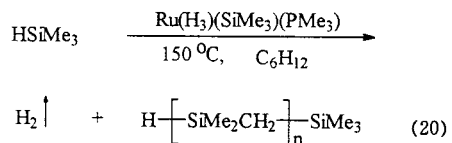
한편, Corriu교수는 1,4-bis(trimethylsilyl)butadiyne을 출발물질로 하여 리튬화반응 또는 MgBr₂와의 반응을 통하여 만든 diacetylene dilithium 또는 di-Grignard 시약과 dichlorosilane과의 축중합에 의해 poly(silylene-diacetylene)을 합성하였다(식 19).³⁹



특히, 합성된 고분자는 규소원소와 diacetylene 그룹이 교대로 배열된 구조를 지니고 있기 때문에 이들 그룹간의 π-공액(conjugation)현상을 보이고 있다. 대표적인 poly(silylenediacetylene)고분자의 전도성에 대하여 본문 4.2절에 서술하였다. 한편, TGA 상으로 1400 °C의 아르곤 대기하에서 63-87%의 세라믹수율을 나타내고 있다.

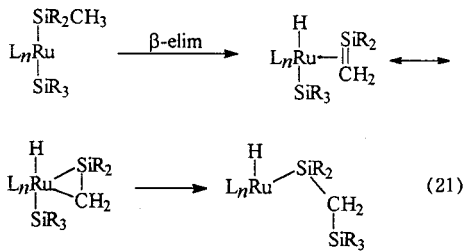
2.3 탈수소 중합반응(Dehydropolycondensation Reaction)

캐나다의 Harrod교수는 Si-H 결합을 가진 hydrogen-silane 단량체를 전이금속착물의 촉매하에서 탈수소축합반응에 의하여 polysilane의 고분자를 처음 합성하였다.⁴⁰ 최근에는 Si-H와 C-H의 결합이 포함된 탈수소반응에 적용하여 탄화규소고분자를 합성하였다(식 20).⁴¹



합성된 물질은 반복단위가 약 4개 정도로서 분자량이 작은 탄화규소 올리고머(oligomer)의 형태로 얻어졌다.

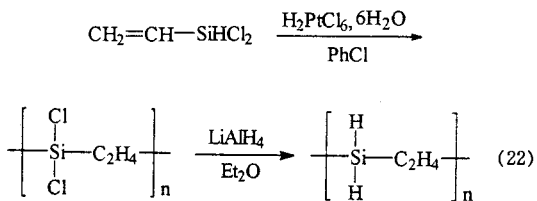
가능한 반응메카니즘을 식 (21)에 나타냈으며 η^2 -silene 중간체를 거치는 것으로 제안되고 있다. 80 °C의 반응에서 *tert*-butylethylene이 수소원자 받개로 작용하는데 촉매역할을 한다는 사실은 금속에서 H₂를 제거하는 단계가 속도결정단계이며 위의 반응메카니즘을 뒷받침하고 있다(식 21).⁴²



이러한 결과는 C-H결합의 cleavage를 포함하고 있으며 tetramethylsilane의 열분해반응에 의한 탄화규소고분자의 합성과정도 관련이 있다.⁴³ 한편, Ti이나 Zr 촉매와 polymethylsilane과의 열분해반응을 통한 Si-C결합의 형성에 관한 연구가 보고되었다.⁴⁴

2.4 수소화규소 첨가반응(Hydrosilylation Reaction)에 의한 중합

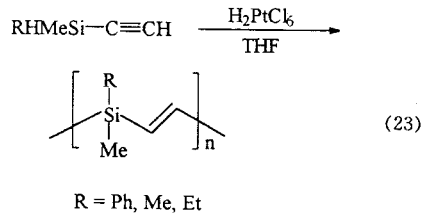
Curry는 vinylhydrogensilane을 Pt 금속촉매로 반응시킬 때 분자간 Si-H의 부가반응 즉 수소화규소 첨가반응이 일어난다고 보고하였으며,⁴⁵ dimethylvinylsilane의 경우 탄화규소고분자 외에 이량체인 5각형 고리화합물 등의 이성질체가 형성되었다.⁴⁶ 한편, Corriu교수는 dichlorovinylsilane을 H₂PtCl₆ 촉매에서 수소화규소 첨가중합반응에 의하여 64-78%의 높은 수율로 탄화규소고분자를 합성하였다(식 22).⁴⁷



합성된 고분자의 분자량은 사용한 용매에 크게 의존하는데 monochlorobenzene 용매의 경우 M_n 이 5500이며 hexane에서는 960이었다. 계속하여 Si-Cl결합을 LiAlH₄로 환원시켜 선형의 -SiCH₂CH₂-을 지닌 탄화규소고분자를 합성하였다. 질소 대기압하의 1400 °C에서 12-62%의 세라믹수율을 나타내고 있으며, 이는 고분자사슬의 말단에 있는 vinyl기의 수소화규소 첨가반응에 의한 경화(curing)에 의존한다. DSC상으로도 200 °C에서 발열

현상을 보이며 IR스펙트럼에서 Si-H와 vinyl기에 의한 흡수띠가 감소하고 있다.⁴⁸

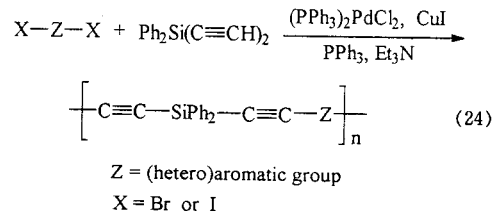
Ethynylsilane R₂HSiC≡CH(R=Me, Et, Ph)류의 화합물도 H₂PtCl₆ 촉매에서 수소화규소첨가 중합반응을 일으켜 11400-110700 정도의 분자량을 지닌 가용성의 poly(silylvinylene)을 형성한다(식 23).⁴⁹



TGA상으로 1000 °C에서 18-40%의 세라믹수율을 보이며 450-500 °C에서 최대의 무게감량을 나타낸다. 합성된 고분자섬유에 UV를 조사함으로써 표면은 가교반응이 일어나고 헬륨기체하 1100 °C에서 열분해시킨 후에 얻어진 SiC물질을 연구하였다.

2.5 교차짝지음 중합반응(Cross-Coupling Polymerization Reaction)

최근에 Corriu교수는 diethynyldiphenylsilane과 dihaloarene 화합물을 Pd 착물의 촉매를 사용한 축중합반응에 의하여 poly(alkynylsilane) 탄화규소고분자를 합성하였다(식 24).⁵⁰



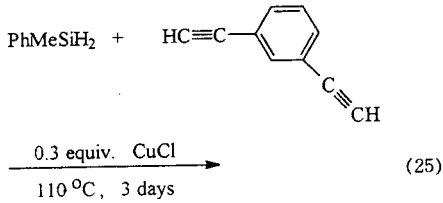
얻어진 고분자의 분자량 M_n 은 작용기에 따라서 1900-9600의 분포를 지니고 있다. 한편, 합성된 고분자는 주사술에 acetylene과 방향족 유기그룹 및 규소작용기가 동시에 있음으로서 d π -p π 의 공액계를 이루고 있다. 대표적인 poly(alkynylsilane)고분자의 전도성에 대하여 본문 4.2절에 서술하였다.

또한, Harrod교수도 최근에 phenylmethylsilane과 *m*-diethynylbenzene을 110 °C의 CuCl 촉매하에서 반응시켜 탈수소중합에 의하여 poly(alkynylsilane) 고분자를 합성하였다. 얻어진 고분자의 분자량 M_w 는 18000이었다(식 25).⁵¹

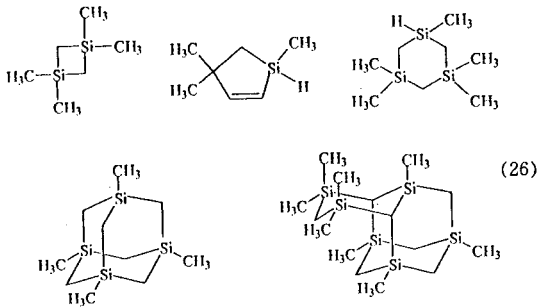
2.6 기타 중합방법

2.6.1 Tetramethylsilane의 열분해반응

Tetramethylsilane을 열분해하면 포화 또는 불포화화합



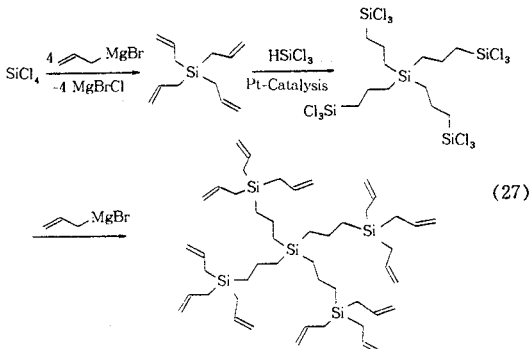
물의 형태로서 고리형과 다고리형 그리고 adamantane 구조 등 여러 종류의 탄화규소화합물을 형성한다.⁴³ 독일의 Fritz교수 연구팀은 오랫동안 이 분야의 열분해반응을 연구하였으며, 합성된 화합물의 구조를 크로마토그래피와 분광법을 이용하여 결정하였다(식 26).⁵²



또한, dichloromethane 및 trichloromethane도 구리 촉매하에서 규소금속과 반응시켜 선형이나 가지형 등의 다양한 탄화규소고분자를 형성한다.⁵²

2.6.2 침상돌기(Dendrimer) 형태의 탄화규소고분자

탄화규소고분자의 새로운 형태로서 최근에 알려진 뿔이 나가는 나뭇가지 모양 즉 수지형 또는 침상돌기 모양의 소위 "dendrimer"가 있다. Silicon tetrachloride와 allylmagnesium bromide를 반응시켜 tetraallylsilane을 합성한다. 얻어진 화합물에 trichlorosilane과의 수소화규소 첨가반응을 행하여 말단에 SiCl₃그룹을 도입한 뒤 다시 allylmagnesium bromide와 반응시킨다. 이와 같은 단계



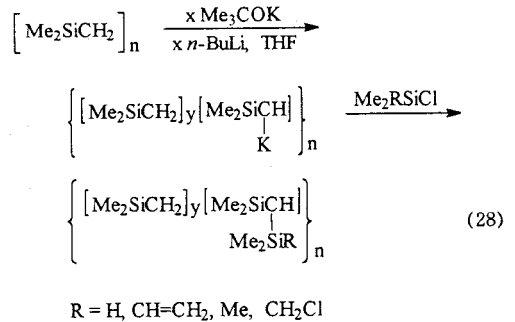
를 반복적으로 계속하여 탄화규소고분자의 dendrimer를 합성할 수 있다(식 27).⁵³

합성된 dendrimer의 분자량은 73912 g/mol이며 흰색 고체로서 hexane, diethylether, acetonitrile, ethyl acetate 및 dimethylformamide 등의 일반 용매에 용해된다.

3. 탄화규소고분자의 화학개질반응 (Chemical Modification Reaction)

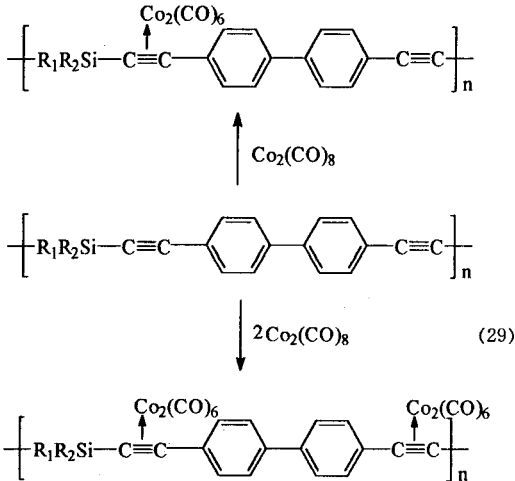
3.1 금속입힘반응(Metallization Reaction)

Methylsilyl 그룹은 인접한 C-H 결합을 강한 염기에 대해 탈수소반응(deprotonation)을 일으키는데 활성화시키는 작용을 하는 것으로 알려져 있다.⁵⁴ 또한, 두 개의 규소원소 사이에 결합되어 있는 methylene 그룹은 하나의 규소원소에 결합된 methyl 그룹보다 강한 유기금속 염기에 매우 쉽게 탈수소반응이 일어난다.⁵⁵ Poly(dimethylsilene) 고분자물질은 화학반응을 일으키기에 충분한 작용기는 없지만, 주사슬에 있는 Si-CH₂-Si의 염기에 대한 반응성을 이용한 THF 용매하에서 *n*-BuLi/Me₃COK과의 반응을 통한 금속입힘(metallization)의 화학개질반응이 보고되었다(식 28).⁵⁶ 도입된 K 금속과 여러 가지의 chlorosilane 유도체와 계속 반응시킴으로써 methylene 그룹에 다른 유기규소그룹이 도입된 새로운 탄화규소고분자를 합성하였다.

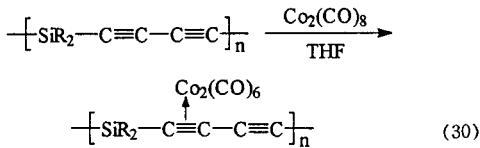


Acetylene 그룹은 배위화학에서 좋은 리간드로 작용하며, 특히 Co₂(CO)₈와의 착물형성은 널리 알려져 있다.⁵⁷ Acetylene 또는 diacetylene을 주사슬에 포함하고 있는 탄화규소고분자 물질과 Co₂(CO)₈와의 착물화반응으로 Co와 C≡C간의 결합을 가진 착물을 포함하는 새로운 고분자를 합성하였다(식 29, 30).⁵⁸

IR 스펙트럼상의 ν(C=O)와 ν(C≡C)의 흡수띠의 변화 그리고 ¹³C 및 ²⁹Si NMR 스펙트럼을 이용하여 Co₂(CO)₈가 배워진 탄화규소고분자의 구조를 결정하였다.



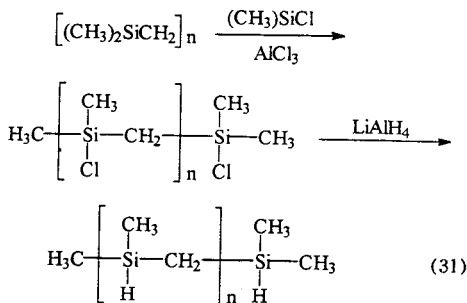
R₁, R₂ = Me, Oct
= Ph, Ph



R₂ = Me₂, MePh, Ph₂

3.2 Chlorotrimethylsilane/Aluminum chloride와의 반응

탄화규소고분자 (Me₂SiCH₂)_n를 AlCl₃ 촉매하에서 Me₃SiCl과 반응시켜 Si-CH₃ 결합을 선택적으로 절단(cleave)하고 Si-Cl 결합을 도입할 수 있다. 그러나 반응 중에 Si-CH₂ 결합도 같이 절단됨에 따라 처음 분자량 M_n의 값이 250000에서 2600으로 감소하였다. 계속하여 LiAlH₄로 환원시켜 Si-Cl을 Si-H결합으로 치환시킬 수 있었다(식 31).⁵⁹

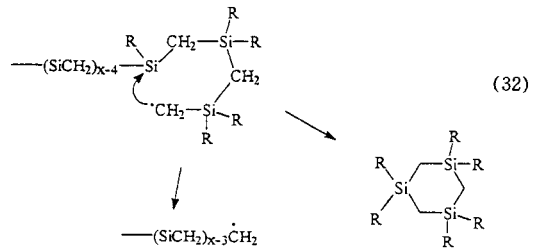


연구의 목적은 선형의 고분자구조를 가공이 많이 된 고분자구조로 바꿈으로서 높은 세라믹수율을 얻고자 하였다. 최종적으로 얻어진 탄화규소고분자는 비록 Si-H 결합을 포함하고 있지만 열분해시 가공반응이 많이 일어나

지 않았으며 세라믹수율은 5%에 불과하였다. 그러나, 염소작용기가 도입된 탄화규소고분자를 Na/toluene, K/THF 및 methylamine/methylene chloride 등으로 다시 반응시켜 더 많이 가공된 고분자를 합성하였으며 11-55%의 더 높은 세라믹수율을 얻었다.

3.3 열분해반응 (Thermal Decomposition Reaction)

탄화규소고분자(polycarbosilane)는 SiC 세라믹섬유의 좋은 출발물질이며, 열분해가 일어나기 전에 가공반응이 일어나는 정도는 매우 중요하다. 미국의 Seyferth 교수에 따르면, 선형의 탄화규소고분자는 열분해 후에 세라믹으로 많이 남지 않으며 낮은 분자량과 휘발성의 고리화합물로 된다고 하며, 이것은 사슬의 분열반응이라디칼 메카니즘으로 진행되기 때문인 것으로 설명하였다(식 32).⁶⁰



4. 탄화규소고분자의 응용

4.1 세라믹 전구물질

탄화규소고분자 중에서 SiC 세라믹의 전구물질(precursor)로서 polysilmethylen이 흥미를 끌고 있다.⁶¹ 산업체에서 SiC의 세라믹섬유를 많이 이용하는 이유는 우수한 인장강도와 탄성을 가지면서, 1000 °C 이상의 고온에서도 안정하기 때문에 플라스틱이나 금속 및 세라믹의 기질(matrix) 복합재료로 사용할 수 있으며 전기케이블과 고온절연재료로서도 우수하기 때문이다.⁴ 시판되고 있는 Nicalon™ 세라믹섬유의 제조공정을 그림 1에 도

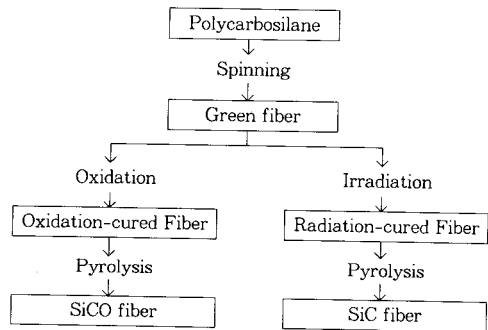

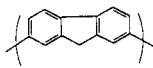
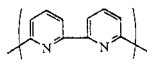


그림 1. Melt-spinning process for producing nicalon ceramic fibers.

표 1. Electrical Conductivities of Polycarbosilanes⁶³

| Polymer | M_w | M_w/M_n | Conductivity ^a (S·cm ⁻¹) |
|--------------------------------------|---|-------------|--|
| Poly(alkynylsilane)s | | | |
| $[C\equiv C-SiR_1R_2-C\equiv C-Z]_n$ | | | |
| SiR ₁ R ₂ | Z | | |
| SiPh ₂ |  | 23,500 3.15 | 10 ⁻³ |
| SiPh ₂ |  | 4,000 1.45 | 10 ⁻⁴ |
| SiPh ₂ |  | 8,000 2.5 | 10 ⁻⁵ |
| Poly[(silylene)diacetylene]s | | | |
| $[Me_2Si-C\equiv C-C\equiv C]_n$ | 4,060 | 1.24 | 8 × 10 ⁻⁵ |
| $[MePhSi-C\equiv C-C\equiv C]_n$ | 3,070 | 1.64 | 10 ⁻⁴ |
| $[Ph_2Si-C\equiv C-C\equiv C]_n$ | 1,830 | 1.31 | 3 × 10 ⁻³ |

^a Conductivity upon doping with FeCl₃.

시하였다.⁶² 높은 세라믹수율을 가지기 위해서는 우선 고분자가 자체적으로 가교반응이 쉽게 일어남으로서 망상구조의 고분자(network polymer)를 형성하거나 또는 반응성이 있는 작용기를 가져서 열분해과정 중에 가교반응이 잘 일어나도록 하여야 한다. 식 (10)에서 단량체가 1-silacyclopent-3-ene인 경우 얻어진 탄화규소고분자는 질소대기하 900 °C에서 57%의 세라믹수율을 나타내고 있다. 이것은 합성된 고분자의 구조가 가지형이면서 SiH₂ 작용기로 인한 수소화규소 첨가반응을 통한 가교반응이 잘 일어나기 때문으로 설명하고 있다.²⁴ 또한, 식 (18)의 고분자 $[-Si(Me)_2-C\equiv C-C\equiv C-]_n$ 의 경우 아르곤대기하 1000 °C에서 82%의 세라믹수율을 보이고 있다.³⁷ 이와 같이 높은 수율로 세라믹이 얻어진 것은 고분자내의 diacetylene 그룹이 1,4-부가반응에 의해 가교반응이 잘 일어나기 때문이다.³⁹

4.2 전도성 물질

탄화규소고분자 중에서 주사슬에 acetylene과 헤테로 방향족그룹을 포함하거나 또는 diacetylene 그룹을 지닌 고분자물질은 규소원소와 dπ-pπ공액을 이음으로서 혼입제를 사용하면 전도성을 나타내게 된다.⁶³ 이들 고분자는 합성된 원래의 상태에서는 10⁻¹⁰ S·cm⁻¹ 이하의 절연체이지만 FeCl₃를 혼입하였을 때 대체적으로 10⁻⁵-10⁻³ S·cm⁻¹의 전도도를 가짐으로서 반도체의 성질을 나타내고 있다(표 1).

4.3 발광(Light-emitting) 재료

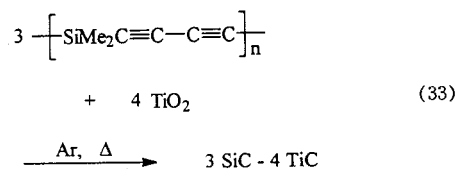
Si-Si σ-결합과 방향족그룹 π-결합의 σ-π공액(conjugation)구조를 지는 고분자는 강한 전자흡수스펙트럼을 나타내는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라, 최근에는 σ-π공액구조를 가지는 $-(SiMe_2)_m A-$ (m=1, 2, 3, 4 및 6, A=phenylene, diphenylene 및 anthranylene)에 대한 방출스펙트럼 결과 m값에 따라서 300-500 nm에 걸쳐 넓은 방출피크를 보여주고 있으며 또한 용매발색현상(solvatochromism)도 관측되었다.⁶⁵ 이는 dimethylsilylene과 방향족 그룹간의 분자내 전하이동(charge transfer)에 기인된 것으로 설명하고 있다.

고분자 주사슬에 유기규소그룹을 비롯하여 방향족과 유연성을 주는 지방족 작용기를 함께 지닌 copoly(dibutylsilane/phenylene/bis(phenylenevinylene))의 탄화규소고분자는 가공성이 좋으며 유기규소그룹이 π-공액계를 조절함으로써 청색의 빛을 발하는 LED 재료로서 사용가능성을 보여주고 있다.⁶⁶

4.4 복합재료

1960년대 이후 자동차, 에너지, 항공 및 우주 등 첨단 산업의 발달로 인하여 기존에 사용하던 강철 소재보다는 가벼우면서도 강도와 열적안정도 등의 물성이 훨씬 우수한 재료가 필요하게 되었다. 이에 따라 탄소, 보론, 실리콘카바이드(SiC) 및 알루미늄 등을 포함하는 복합재료에 관하여 연구가 활발히 진행되었으며 새로운 복합재료가 개발되었다. 그 중에서도 SiC는 섬유(fiber)나 기질(matrix)형태 등의 다양한 방법의 복합재료로 사용되고 있다.⁶⁷

최근에 poly(silyldiacetylene)과 금속산화물을 같이 1250-1400 °C에서 열분해함으로써 여분의 탄소는 금속산화물을 환원시켜 최종 생성물로서 SiC-금속카바이드의 새로운 복합재료의 합성가능성을 제시하고 있다(식 33).⁶⁸



또한, poly(silylene ethynylene phenylene ethynylene)s $[-Si(R)H-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C-]$ (여기서, R은 phenyl, methyl 또는 hydrogen)의 탄화규소고분자는 유리, 탄소 또는 SiC 등과 강화섬유재료로 사용하면 400 °C의 공기 중에서도 충분한 기계적 성질을 나타내는 것으로 보고되었다.⁶⁹

5. 결 론

현재 국내에서도 유기규소고분자 물질 중에서 poly-

siloxane류 소위 "silicone" 제품은 산업적으로 상당히 많이 이용되고 있으며 외국에서 대부분 도입하여 시판되고 있다. 그러나, 앞으로는 전자와 자동차 및 항공우주 등의 첨단산업이 계속적으로 발전하게 될 것이며, 이에 따른 첨단 신소재의 개발은 필수적이라고 생각한다. 앞에서 기술한 바와 같이 탄화규소고분자 물질로부터 만든 실리콘 카바이드(SiC) 세라믹소재는 미국이나 일본에서 이미 상품화하였으며 첨단 신소재로 각광을 받고 있다.

본 논고에서도 살펴본바와 같이 polycarbosilanes 재료는 이미 개발된 세라믹전구체로서의 응용이외에도 전도성재료, 발광재료 및 복합재료 등 다양한 분야에서 첨단 신소재로서의 응용가능성이 매우 높은 것으로 생각된다. 따라서, 국내의 학계와 연구소 그리고 산업체 등 여러 분야에서 새로운 탄화규소고분자의 합성과 응용분야에도 활발한 연구와 제품화하기를 바라며, 특히 학생들도 앞으로 이 분야에 많은 관심을 가져주기 바란다.

참 고 문 헌

- (a) N. Auner and J. Weis, Eds., "Organosilicon Chemistry From Molecules to Materials", VCH Publishers, New York, 1994; (b) H. R. Kricheldorf, Ed., "Silicon in Polymer Synthesis", Springer-Verlag, Heidelberg, 1996.
- S. J. Clarson and J. A. Semlyen, "Siloxane Polymers", PTR Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1993.
- (a) S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, *Chem. Lett.*, 931 (1975); (b) S. Yajima, K. Okamura, and J. Hayashi, *Chem. Lett.*, 1209 (1975).
- C. K. Narula, "Ceramic Precursor Technology and Its Applications", chapter 7, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
- W. A. Kriner, *J. Org. Chem.*, 29, 1601 (1964).
- N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, W. M. Vdovin, P. L. Grinberg, V. I. Zav'yalov, and V. D. Oppenheim, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 171(3), 630 (1966).
- G. A. Baum, Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, 1955.
- (a) V. M. Vdovin, J. S. Pushchevaya, and A. D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 141, 843 (1961); (b) N. S. Nametkin, and V. M. Vdovin, *J. Polym. Sci. C*, 4, 1043 (1963); (c) US Pat. 2850514(1958), E.I. du Pont de Nemours (inv.: Knoth W. H. Jr.); (d) N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, and V. I. Zav'yalov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 162, 824 (1965).
- D. R. Weyenberg and L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 30, 2618 (1965).
- G. Levin and J. B. Carmichael, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 6, 1 (1968).
- W. A. Kriner, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 4, 444 (1966).
- N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, W. M. Vdovin, P. L. Grinberg, V. I. Zav'yalov, and V. D. Oppenheim, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 171(3), 630 (1966).
- W. H. Jung and L. Interrante, *Polym. Prepr.*, 32(3), 588 (1991).
- S. Q. Zhou and W. P. Weber, *Macromolecules*, 25, 1639 (1992).
- N. S. Nametkin and V. M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR : Ser. Khim.*, 1153 (1974).
- D. R. Weyenberg and L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 30, 2618 (1965).
- N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, E. Sh. Finkelshtein, M. S. Yatsenkon, and N. V. Ushakov, *Vysokomolekul. Soedin B*, 11, 207 (1969).
- M. Theurig, S. J. Sargeant, G. Manuel, and W. P. Weber, *Macromolecules*, 25, 3834 (1992).
- J. C. Salamone and W. L. Fitch, *J. Polymer Sci. : Part A*, 9, 1741 (1971).
- V. M. Vdovin, K. S. Pushchevaya, N. A. Belikova, R. Sultanov, A. F. Plate, and A. D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 141, 136 (1961).
- N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, K. S. Pushchevaya, and V. Zav'yalov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR : Ser. Khim.*, 1453 (1965).
- (a) S. Q. Zhou, G. Manuel, and W. P. Weber, *Macromolecules*, 23, 1583 (1990); (b) C. X. Liao, Y. H. Ko, G. Manuel, and W. P. Weber, *Polym. Bull.*, 23, 63 (1991).
- (a) Y. T. Park, S. Q. Zhou, and W. P. Weber, *Polym. Bull.*, 22, 349 (1989); (b) Y. H. Ko and W. P. Weber, *Polym. Bull.*, 26, 487 (1991).
- (a) S. Q. Zhou and W. P. Weber, *Macromolecules*, 25, 1639 (1992); (b) S. Q. Zhou, Y. T. Park, G. Manuel, and W. P. Weber, *Polym. Bull.*, 23, 491 (1990); (c) C. X. Liao, R. T. Leibfried, and W. P. Weber, *Polym. Bull.*, 26, 625 (1991).
- H. Lammens, G. Sartori, J. Siffert, and N. Sprecher, *J. Polym. Sci. B, Polym. Lett.*, 9, 341 (1971).
- M. Ishikawa, T. Horio, T. Hatano, and A. Kunai, *Organometallics*, 12, 2078 (1993).
- C. K. Whitmarsh and L. V. Interrante, *Organometallics*, 10, 1336 (1991).
- C. K. Whitmarsh and L. V. Interrante, U.S. Patent 5, 453,295 (1992); *Chem. Abstr.*, 118, 10694 (1993).
- C.-Y. Yang and L. V. Interrante, *Polym. Prepr.*, 33, 152 (1992).
- D. J. Carlsson, *Polym. Prepr.*, 31(2), 268 (1990).
- R. Calas, J. Dunogues, G. Deleris, and N. Duffault, *J. Organomet. Chem.*, 225, 117 (1982).
- P. Sartori, B. Van Aefferden, and W. Habel, German Patent 3,841,348 (1990); *Chem. Abstr.*, 114, 63022 (1991).
- J.-P. Pillot, C. Biran, E. Bacque, P. Lapouyade, and J. Dunogues, German Patent 3,717,265 (French Patent 8, 607,479) (1986); *Chem. Abstr.*, 108, 167681 (1988).
- A. Tazi Hemida, J.-P. Pillot, M. Birot, J. Dunogues, and R. Pailler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2337 (1994).
- A. R. Bassindale and P. P. Gaspar, Eds., "Frontiers of Organosilicon Chemistry", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1991.
- S. Ijadi-Maghsoodi, Y. Pang, and T. J. Barton, *J. Polym. Sci. : Part A, Polym. Chem.*, 28, 955 (1990).
- S. Ijadi-Maghsoodi and T. J. Barton, *Macromolecules*, 23, 4485 (1990).
- D. R. Rutherford and J. K. Stille, *Macromolecules*, 21,

- 3530 (1988).
39. (a) R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, and P. Mutin, *Organometallics*, **11**, 2507 (1992); (b) R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, and R. Fourcade, *J. Organomet. Chem.*, **449**, 111 (1993).
 40. C. A. Aiken, J. F. Harrod, and E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, **279**, C11 (1985).
 41. L. J. Procopio and D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4039 (1991).
 42. L. J. Procopio, B. Mayer, K. Plossi, and D. H. Berry, *Polym. Prepr.*, **33**, 1241 (1992).
 43. G. Fritz and E. Matern, "Carbosilanes, Syntheses and Reaction", Springer Verlag, Berlin, 1986.
 44. (a) D. Seyferth, G. E. Koppetsch, T. G. Wood, H. J. Tracy, J. L. Robison, P. Czubarow, N. Tasi, and H.-G. Woo, *Polym. Prepr.*, **34**, 223 (1993); (b) Y. Mu, R. M. Laine, and J. F. Harrod, *Appl. Organomet. Chem.*, **8**, 95 (1994).
 45. J. W. Curry, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1686 (1956).
 46. J. W. Curry, *J. Org. Chem.*, **26**, 1308 (1961).
 47. (a) B. Boury, L. Carpenter, and R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.*, **102**, 818 (1990); (b) B. Boury, R. J. P. Corriu, D. Leclerg, P. Mutin, J.-M. Planeix, and A. Vioux, *Organometallics*, **10**, 1457 (1991).
 48. B. Boury, R. J. P. Corriu, and E. E. Douglas, *Chem. Mater.*, **3**, 487 (1991).
 49. Y. Pang, S. Ijadi-Maghsoodi, and T. J. Barton, *Macromolecules*, **26**, 5671 (1993).
 50. R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, and Z.-X. Yang, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **28**, 431 (1990).
 51. H. Qin Liu and J. F. Harrod, *Can. J. Chem.*, **68**, 1100 (1990).
 52. (a) G. Fritz and K.-P. Worns, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **512**, 103 (1984); (b) G. Fritz, J. Grobe, and D. Kummer, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7**, 349 (1965).
 53. A. W. van der Made and P. W. M. N. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1400 (1992).
 54. W. P. Weber, "Silicon Reagents in Organic Synthesis", chapter 6, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
 55. (a) B. T. Gröbel and D. Seebach, *Chem. Ber.*, **110**, 852 (1977); (b) G. Fritz, J. Neutzner, and H. Volk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **497**, 21 (1983).
 56. D. Seyferth and H. Lang, *Organometallics*, **10**, 551 (1991).
 57. (a) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Wiley, New York, 1980; (b) R. J. P. Corriu, J. J. E. Monreau, and H. Praet, *Organometallics*, **8**, 2779 (1989).
 58. (a) R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, and Z. Yang, *Polymer*, **34**, 3535 (1993); (b) R. J. P. Corriu, N. Devylder, C. Guérin, B. Henner, and A. Jean, *Organometallics*, **13**, 3194 (1994).
 59. (a) E. Bacqué, J.-P. Pillot, M. Birot, and J. Dunogués, *Macromolecules*, **21**, 30 (1988); (b) J. Dunogués, et. al., *Chem Mater.*, **3**, 348 (1991).
 60. D. Seyferth, in "Inorganic and Organometallic Polymers", M. Zeldin, K. J. Wynne, and H. R. Allock, Eds., Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 360, p. 21, American Chemical Society, Washington, DC, 1988.
 61. (a) J. F. Harrod and R. M. Laine, Eds., "Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1991; (b) M. Birot, J.-P. Pillot, and J. Dunogués, *Chem. Rev.*, **95**, 1443 (1995).
 62. A. L. Peterson and J. A. Rabe, "Silicon Carbide Ceramic Fibers Offer Tailored Electrical Properties at High Temperatures", Dow Corning Corporation, 1992.
 63. (a) R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, and Z.-X. Yang, *J. Organomet. Chem.*, **417**, C50 (1991); (b) J. L. Brefort, R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin, B. J. L. Henner, A. Jean, and T. Kuhlmann, *Organometallics*, **11**, 2500 (1992).
 64. (a) H. Sakurai, S. Tasaka, and M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9285 (1972); (b) M. Ishikawa, and M. Kumada, *Adv. Organomet. Chem.*, **19**, 51 (1981).
 65. M.-C. Fang, A. Watanabe, and M. Matsuda, *Macromolecules*, **29**, 6807 (1996).
 66. H. G. Kim, M.-K. Ryu, and S.-M. Lee, *Macromolecules*, **30**, 1236 (1997).
 67. K. K. Chawla, "Composite Materials Science and Engineering", Springer-Verlag, New York, 1987.
 68. R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, and P. Merle, *Abstract on The XIth International Symposium Organosilicon Chemistry*, p. LB8, University Montpellier II, France, September 1-6, 1996.
 69. M. Itoh, K. Inoue, K. Iwata, M. Mitsuzuka, and T. Kakigano, *Macromolecules*, **30**, 694 (1997).