



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0000065  
(43) 공개일자 2010년01월06일

(51) Int. Cl.

C08G 77/44 (2006.01) C08G 77/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0059412

(22) 출원일자 2008년06월24일

심사청구일자 2008년06월24일

(71) 출원인

주식회사 티씨케이

경기도 안성시 미양면 계곡리 271-2

(72) 발명자

김영희

서울 서대문구 홍은동 186-1 미성아파트 1동 1002호

김수룡

서울 관악구 봉천5동 1709번지 관악드림타운 139동 1302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남진우

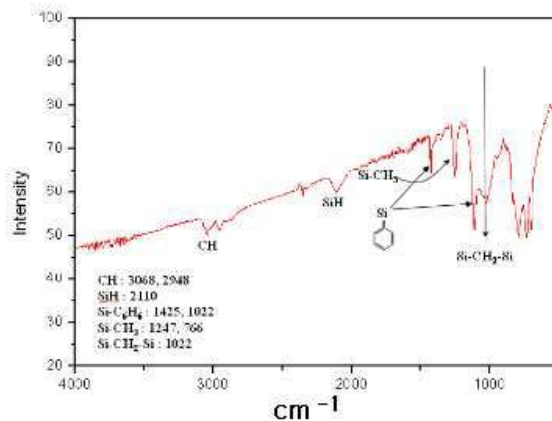
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 폴리카르보실란 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리카르보실란 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 알릴기를 포함함으로써 공기 중에 노출되지 않은 상태에서 자외선 흡수에 의하여 경화할 수 있는 폴리카르보실란 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자  
**권우택**  
서울특별시 강남구 삼성동 48-7번지 5층

**이정현**  
대구광역시 동구 신기동 272-37번지

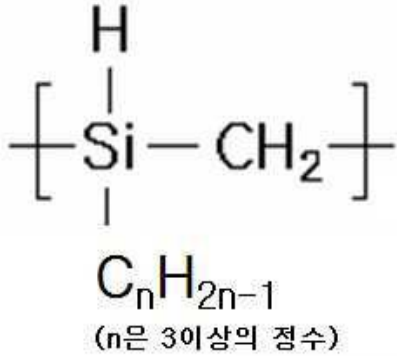
---

**특허청구의 범위**

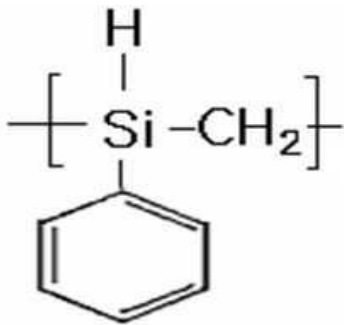
**청구항 1**

알릴기(Allyl)를 포함하는 화학식 1의 구조단위와 페닐기를 포함하는 화학식 2의 구조단위를 포함하고, 겔 투과 크로마토 그래피(GPC; Gel Permeation Chromatography)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량(M<sub>w</sub>)이 2000 내지 6000인 폴리카르보실란.

<화학식 1>



<화학식 2>



**청구항 2**

제 1항에 있어서, 알릴기는 탄소수 3 내지 10인 것이 특징인 폴리카르보실란.

**청구항 3**

제 1항에 있어서, 폴리카르보실란은 화학식 1로 표시되는 구조단위와 화학식 2로 표시되는 구조단위가 9 : 1 내지 1 : 9 의 몰비로 포함하는 것이 특징인 폴리카르보실란.

**청구항 4**

제 2항 또는 제 3항에 있어서, 폴리카르보실란은 헥산, 톨루엔 및 테트라하이드로퓨란 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매에 10 ~ 30 중량% 용해되는 것이 특징인 폴리카르보실란.

**청구항 5**

유기 용매에 금속나트륨을 분산하는 금속나트륨 분산 단계와;

알릴메틸디클로로실란 모노머와 페닐메틸디클로로실란 모노머를 미리 혼합하고, 모노머 혼합 용액을 금속나트륨이 분산된 용액에 주입하는 모노머 주입 단계와;

상기 모노머 및 금속나트륨 혼합 용액을 90 ~ 130℃에서 반응시켜 폴리알릴페닐실란을 중합하는 중합 단계와;

상기 중합된 폴리알릴페닐실란의 침전물을 분리하는 분리 단계와;

상기 침전분리된 폴리알릴페닐실란을 5 ~ 30기압, 300 ~ 370 °C에서 5 ~ 20시간 1차 전환반응하는 1차 전환 반응 단계와; 5 ~ 30 기압, 400 ~ 470°C에서 5 ~ 20시간 2차 전환반응하는 2차 전환 반응 단계를 포함하고, 모든 단계는 불활성 가스 분위기에서 수행되는 폴리카르보실란의 제조 방법.

**청구항 6**

제 5항에 있어서, 상기 모노머 주입 단계에서 모노머 혼합용액은 알릴메틸클로로실란 모노머와 페닐메틸클로로실란 모노머가 9 : 1 내지 1 : 9 의 몰비로 포함되는 것이 특징인 폴리카르보실란의 제조 방법.

**청구항 7**

제 5항에 있어서, 상기 모노머 주입 단계는 모노머 혼합 용액을 300ml/hr 이하의 주입속도로 주입하는 것이 특징인 폴리카르보실란의 제조 방법.

**청구항 8**

제 5항에 있어서, 금속나트륨 분산 단계는 유기 용매가 톨루엔, 자일렌 및 테트라하이드로퓨란 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 것이고, 불활성 가스는 질소, 아르곤 및 헬륨 가스 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것이 특징인 폴리카르보실란의 제조 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명은 폴리카르보실란 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

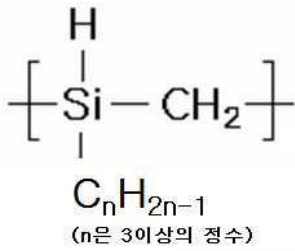
**배경기술**

- <2> 일반적으로 폴리카르보실란(Polycarbosilane ; PCS) 등은 프리 세라믹 전구체로서 주로 내산화성, 내약품성, 내열성을 증진시키기 위한 SiC 코팅, SiC 분말, SiC 복합재료의 전구체, SiC 분말의 소결조제 또는 SiC계 연속 섬유를 제조하기 위한 전구체로 널리 이용되고 있다.
- <3> 폴리카르보실란은 폴리디메틸실란(Polydimethylsilane ; PDMS)을 출발 물질로 하여 약 400°C 이상의 고온 가압 반응에 의한 야지마(Yajima) 방법(미국 특허 US 4,052,430)이 주로 이용되고 있고, 이후, 다양한 촉매를 사용하여 폴리카르보실란을 제조하는 방법들이 개발되어 왔다.
- <4> 이러한 폴리카보실란은 코팅 후 일반적으로 200°C 이상의 공기 중에서 열경화를 하기 때문에 고온에서 열처리 후 실리콘카바이드(SiC)로 전환시켰을 때 산소 함유량이 많아져서 최종품질이 나빠지는 문제점을 안고 있다.
- <5> 한편, 최종제품의 산소 함유량을 줄이기 위한 방법으로는 전자빔을 쬐여 경화시키는 방법이 사용되고 있으나, 이 경우에는 고가의 전자빔 조사 장치를 보유하는데 드는 비용에 의하여 제조 원가가 상승하는 단점을 안고 있다.

**발명의 내용**

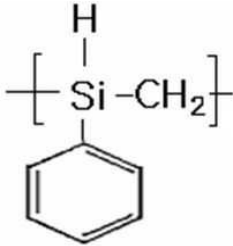
- <6> 본 발명은 공기 중에 노출되지 않은 상태에서 자외선 흡수에 의하여 경화할 수 있는 폴리카르보실란 및 그 제조 방법을 제공한다. 또, 본 발명은 높은 분자량을 가지면서도, 유기 용매에 양호한 용해성을 가지는 폴리카르보실란을 제공한다.
- <7> 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리카르보실란은 알릴기를 포함하는 화학식 1의 구조단위와 페닐기를 포함하는 화학식 2의 구조단위를 포함하고, 겔 투과 크로마토 그래피(GPC; Gel Permeation Chromatography)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량(Mw)이 2,000 내지 6,000인 것이다.

<8> 화학식 1



<9>

<10> 화학식 2



<11>

<12> 본 발명의 폴리카르보실란은 알릴기를 포함함으로써 공기 중에서 열경화 할 필요없이, 질소 등 불활성 가스의 분위기 하에서 경화될 수 있어 경화 후의 산소 함유량이 적은 최종 제품을 생산할 수 있다.

<13> 특히, 본 발명에 따른 폴리카르보실란은 탄소수 3 내지 10의 알릴기를 포함할 수 있으며, 특히 탄소수 3 내지 5의 알릴기를 포함하는 것이 자외선 흡수에 의한 경화가 더욱 우수하다.

<14> 또, 본 발명에 따른 폴리카르보실란은 화학식 1로 표시되는 구조단위와 화학식 2로 표시되는 구조단위가 9 : 1 내지 1 : 9의 몰비인 것이 자외선 흡수에 의한 경화에 더 유리하다.

<15> 본 발명에 따른 일 구현예로서 화학식 1로 표시되는 구조단위와 화학식 2로 표시되는 구조단위를 포함하는 폴리카르보실란은 헥산, 톨루엔 및 테트라하이드로퓨란 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매에 10 ~ 30 중량% 용해되어 SiC 코팅 등을 위한 전구체로 사용할 수 있다.

<16> 본 발명에 따른 폴리카르보실란의 제조 방법은 다음과 같다.

<17> 본 발명에 따른 폴리카르보실란을 제조하기 위하여, 먼저 폴리알릴페닐실란을 합성한다.

<18> 유기 용매에 금속나트륨을 분산시킨다. 유기 용매는 톨루엔, 자일렌, 테트라하이드로퓨란 등에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 금속나트륨은 유기 용매에 분산되기 쉬운 적당한 크기로 잘라 유기 용매에 혼합하여 교반함으로써 유기용매에 분산시킨다.

<19> 알릴메틸클로로실란 모노머와 페닐메틸클로로실란 모노머를 미리 혼합하고, 모노머 혼합 용액을 금속나트륨이 분산된 용액에 주입한다. 모노머의 주입시에는 알릴메틸클로로실란 모노머와 페닐메틸클로로실란 모노머를 미리 충분히 교반 혼합하여 주입하는 것이 중요하며, 미리 충분한 혼합없이 두 모노머를 동시 투입 또는 분리 투입을 하는 경우에는 폴리알릴페닐실란으로 합성되지 않을 수 있다.

<20> 또, 모노머 혼합 용액의 주입 시, 모노머 혼합 용액을 300ml/hr 이하의 주입속도로 주입하는 것이 바람직하다. 300ml/hr 이상으로 하는 것은 주입속도가 너무 빠르면 미반응 모노머의 손실을 가져와 최종 물질의 수율이 떨어질 수 있게 된다. 또, 공정 소요 시간에 따른 생산 효율을 고려하여 모노머 혼합 용액을 50ml/hr 이상의 주입속도로 주입하는 것은 더욱 바람직하다. 특히 바람직하기로는 모노머 혼합 용액을 50~150ml/hr의 주입속도로 주입하는 것이다. 또한 모노머 혼합 용액은 알릴메틸클로로실란 모노머와 페닐메틸클로로실란 모노머가 9 : 1 내지 1 : 9의 몰비로 혼합되는 것이 바람직하다.

<21> 모노머 및 금속나트륨 혼합 용액을 90 ~ 130℃에서 반응시켜 폴리알릴페닐실란을 중합하고, 중합된 폴리알릴페닐실란의 침전물을 분리한다. 중합된 폴리알릴페닐실란은 보라색 침전으로 형성되며, 반응물을 실온으로 냉각시킨 뒤, 과량의 메탄올로 잔여 금속나트륨을 제거하고, 필터한 후, 증류수와 알코올로 세척하여 백색 분말의 폴리알릴페닐실란을 얻을 수 있다. 얻어진 백색 분말은 진공하에서 건조하여 사용한다.

- <22> 다음으로, 폴리알릴페닐실란을 고온에서 '쿠마다 전환 반응'을 실시하여 폴리알릴페닐카르보실란을 제조한다.
- <23> 침전분리된 폴리알릴페닐실란을 5~30기압, 300 ~ 370℃에서 5 ~ 20시간 1차 전환반응시키고, 5~30기압, 400 ~ 470℃에서 5 ~ 20시간 2차 전환반응시킴으로서 본 발명에 따른 알릴기를 포함하는 화학식 1의 구조단위와 페닐기를 포함하는 화학식 2의 구조단위를 포함하는 폴리카르보실란을 제조할 수 있다.
- <24> 이처럼 두 단계 온도에서 반응을 진행시킨 이유는 1차 전환반응 단계인 300~370℃에서는 쿠마다전환 반응이 일어나 실란결합이 카르보실란으로 전환되는 과정인데 폴리알릴페닐실란의 열분석 결과를 보면 폴리알릴페닐실란의 Si-Si 결합이 350℃ 부근에서 급격하게 분해가 일어나기 시작하여 압력이 증가하게 되는 쿠마다 전환반응이 일어나 폴리알릴페닐카르보실란으로 전환된다. 2차 전환 반응인 400 ~ 470℃에서는 전환된 저분자량의 카르보실란이 중합되는 과정으로 저 분자량의 카르보실란은 세라믹 수율이 낮기 때문에 중합과정을 통하여 코팅에 적합한 분자량을 갖는 폴리알릴페닐카르보실란으로 전환된다.
- <25> 모든 실험은 질소 분위기에서 수행하며 반응하는 동안 내용물을 교반기로 교반 시키면서 반응시킨다. 이 때, 불활성 가스는 질소, 아르곤 및 헬륨 가스 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 것일 수 있다.
- <26> 상술한 예시는 본 발명에 따른 폴리카르보실란을 제조할 수 있는 일례로서 권리범위가 여기에 제한되는 것은 아니다.
- <27> 이로써, 본 발명은 자외선에 의하여 경화가 가능하여, 경화 후의 산소 함량이 매우 적고, 핵산 등의 유기용매에 용해가 잘되어 SiC 코팅 등을 위한 전구체로 사용이 가능한 알릴기를 포함하는 폴리카르보실란 및 이의 제조 방법을 제공하였다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <28> 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명하며, 본 발명의 실시예에 있어서, 분자량, FT-IR(Furier Transform Infrared Spectroscopy), XRD(X-ray diffraction)는 하기의 방법에 의하여 측정하였다.
- <29> <분자량>
- <30> 겔 투과 크로마토 그래피(GPC; Gel Permeation Chromatography)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산 수평균 분자량(Mn), 중량평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn)를 측정하였다.
- <31> 기기; Waters사 GPC
- <32> 시료 준비 방법 ; 최종 중합반응 후의 중합체 1mg을 THF(Tetra hydrofuran) 1ml에 녹여, 100 $\mu$ l를 주입한다.
- <33> 용매; THF를 1ml/min의 속도로 주입하면서 측정한다.
- <34> 기타 주위 조건 ; GPC 칼럼은 Zorbax mixed-b 칼럼 두 개를 연결하여 40℃에서 사용하였다.
- <35> 검출방법 ; 굴절율 측정기(RI)로 검출하였다.
- <36> <적외선 분광 분석(FT-IR)>
- <37> 기기 ; FTS-175C FT-IR
- <38> 시료준비방법 ; 시료 3mg과 1g의 잘 건조된 KBr를 막자사발에 잘 섞은 다음 10mm 직경의 10Gpa 압력으로 가압하여 펠렛을 만들어 사용하였다.
- <39> <X선회절분석법(XRD)>
- <40> 기기 ; MAC Science Co. Ltd, MO3XMF
- <41> 시료준비방법 ; 시료를 1200℃에서 4시간 동안 소결한 후 스캔 속도0.500°/min으로 XRD data를 얻었다.
- <42> 실시예 1
- <43> 4구 둥근 플라스크에 톨루엔 용매 2L을 넣은 뒤 금속나트륨 320g을 8cm<sup>3</sup>의 크기로 자라 질소 분위기 하에서 혼합하고 교반하면서 110℃의 온도로 가열시켜 톨루엔 유기 용매에 금속 나트륨을 분산시켰다.
- <44> 알릴메틸디클로로실란과 페닐메틸디클로로실란 모노머를 9:1의 몰비로 혼합 한 후에 모노머 혼합용액 800ml를 깔때기를 이용하여 금속나트륨이 분산된 용액에 100ml/hr의 속도로 주입하고, 110℃의 온도에서 12시간 동안 반

응시켰다. 반응이 완료되어 보라색 침전이 형성되면, 실온으로 냉각시킨 뒤 메탄올로 잔여 나트륨을 제거하고 필터한 후 증류수와 알코올로 세척하여 백색 분말의 폴리알릴페닐실란을 얻었다.

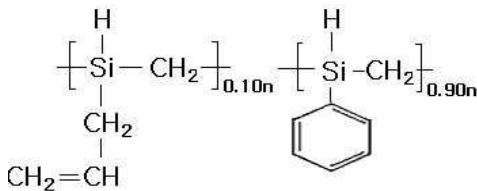
<45> 백색 분말의 폴리알릴페닐실란을 진공하에서 건조하여 오토클레이브에 옮겨 담고, 10atm의 압력에서 350℃의 온도로 6시간 동안 1차 전환반응시키고, 온도를 450℃로 올려 6시간 동안 2차 전환반응시켜 다양한 분자량의 폴리알릴페닐카보실란을 합성하였다.

<46> 모든 실험은 질소 분위기에서 수행하였으며 반응하는 동안 내용물을 교반기로 교반시키면서 반응하였다.

<47> 최종 반응 후, 반응물을 헥산에 녹여 필터 하고 헥산에 녹지 않는 폴리알릴페닐카보실란을 제거하였다. 헥산을 증류시킨 후 폴리알릴페닐카보실란을 얻었다.

<48> 이렇게 제조한 폴리알릴페닐카보실란의 수율은 약 65%였고, 겔 투과 크로마토 그래피(GPC; Gel Permeation Chromatography)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량(Mw)은 2,180이었으며, FT-IR의 측정결과는 도 1과 같이, -Si-CH<sub>2</sub>-Si- 피크가 1035cm<sup>-1</sup>에서 강하게 나타나는 것을 볼 때, 알릴기와 페닐기를 포함하는 화학식 3의 구조단위를 포함하는 폴리알릴페닐카보실란을 확인하였다. 또한 제조한 폴리알릴페닐카보실란을 아르곤 분위기하에서 1200℃로 열처리한 후 XRD로 분석해 본 결과 도 2와 같이, β-SiC와 일치하는 것을 보아 SiC 전구체로 알맞은 재료임을 확인하였다.

<49> <화학식 3>



<50>

<51> 이와 같이 수득된 본 발명의 실시예 1에 의한 폴리알릴페닐카보실란은

<52> 헥산에 30중량%까지 용해되어 SiC 코팅을 위한 전구체로 사용이 가능하였다.

<53> 실시예 2

<54> 4구 둥근 플라스크에 톨루엔 용매 2L을 넣은 뒤 금속나트륨 320g을 질소 분위기 하에서 8 cm<sup>3</sup>의 크기로 잘라 혼합하고, 교반하면서 110℃의 온도로 가열 시켜 톨루엔 유기 용매에 금속 나트륨을 분산시켰다.

<55> 알릴메틸디클로로실란과 페닐메틸디클로로실란 모노머를 5:5의 몰비로 혼합 한 후에 모노머 혼합용액 800ml를 깔때기를 이용하여 금속나트륨이 분산된 용액에 100ml/hr의 속도로 주입하고, 110℃의 온도에서 12시간 동안 반응하였다. 반응이 완료되어 보라색 침전이 형성되면, 실온으로 냉각시킨 뒤 메탄올로 잔여 나트륨을 제거하고 필터한 후 증류수와 알코올로 세척하여 백색 분말의 폴리알릴페닐실란을 얻었다.

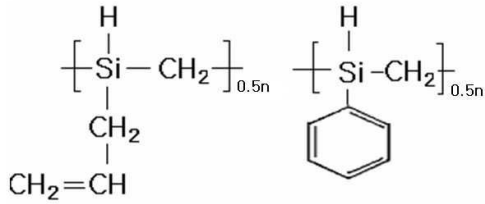
<56> 백색 분말의 폴리프로페닐페닐실란을 진공하에서 건조하여 오토클레이브에 옮겨 담고, 10atm의 압력에서 350℃의 온도로 6시간 동안 1차 전환 반응하고, 온도를 450℃로 올려 6시간 동안 2차 전환 반응을 하여 폴리알릴페닐카보실란을 합성하였다.

<57> 모든 실험은 질소 분위기에서 수행하였으며 반응하는 동안 내용물을 교반기로 교반시키면서 반응하였다.

<58> 최종 반응 후, 반응물을 헥산에 녹여 필터 하고 헥산에 녹지 않는 폴리알릴페닐실란을 제거하였다. 알릴메틸디클로로실란과 페닐메틸디클로로실란 모노머를 5:5의 몰비로 혼합하여 제조한 경우에는 헥산에 녹지 않는 고분자량 (Mw=6,000이상)의 폴리알릴페닐카보실란이 많이 생성되었다. 헥산을 증류시킨 후 헥산에 녹아 있는 저분자량의 폴리알릴페닐카보실란을 회수하였다.

<59> 이렇게 제조한 폴리프로페닐실란의 수율은 약 40%였고, 겔 투과 크로마토 그래피(GPC; Gel Permeation Chromatography)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량(Mw)은 3,140이었으며, FT-IR의 측정결과는 도3과 같이, -Si-CH<sub>2</sub>-Si- 피크가 1035cm<sup>-1</sup>에서 강하게 나타나는 것을 볼 때, 알릴기와 페닐기를 포함하는 화학식 4의 구조단위를 포함하는 폴리알릴페닐실란을 확인하였다.

<60> 화학식 4



<61>

<62> 이와 같이 수득된 본 발명의 실시예 2에 의한 폴리프로페닐카보실란은

<63> hexane에 30 중량%까지 용해되어 SiC 코팅을 위한 전구체로 사용이 가능하였다.

<64> 비교예

<65> 4구 둥근 플라스크에 toluene 용매 2L을 넣은 뒤 금속나트륨 320g을 질소 분위기 하에서 8cm<sup>3</sup>의 크기로 잘라 혼합하고, 교반하면서 110℃의 온도로 가열 시켜 toluene 유기 용매에 금속 나트륨을 분산시켰다.

<66> 5:5의 몰비로 알릴메틸디클로로실란 340ml 페닐메틸디클로로실란 460ml를 따로 준비한 후, 각각의 모노머를 둥근 플라스크의 양쪽에서 동시에 100ml/hr의 속도로 주입하고, 110℃의 온도에서 12시간 동안 반응하였다.

<67> 반응이 완료되어 보라색 침전이 형성되었으나, 반응 생성물은 두 개의 층으로 분리가 일어나, 한층은 toluene 용매의 위쪽에 부유하고, 다른 한층은 바닥에 침전되어있는 형태로 분리되어, 알릴메틸디클로로실란과 페닐메틸디클로로실란 모노머는 서로 분리되어 폴리알릴페닐실란은 합성되지 않았다.

<68> 그 후, 실온으로 냉각시킨 뒤 메탄올로 잔여 나트륨을 제거하고 필터한 후 증류수와 알코올로 세척하여 백색 분말을 얻어, 진공하에서 건조하고, 오토클레이브를 옮겨 담고, 10atm의 압력에서 350℃에서 6시간 동안 1차 전환 반응하고, 온도를 450℃로 올려 6시간 동안 2차 전환반응을 실시하였으나, 아무런 변화가 없어, 폴리알릴페닐카보실란을 제조할 수 없었다.

**도면의 간단한 설명**

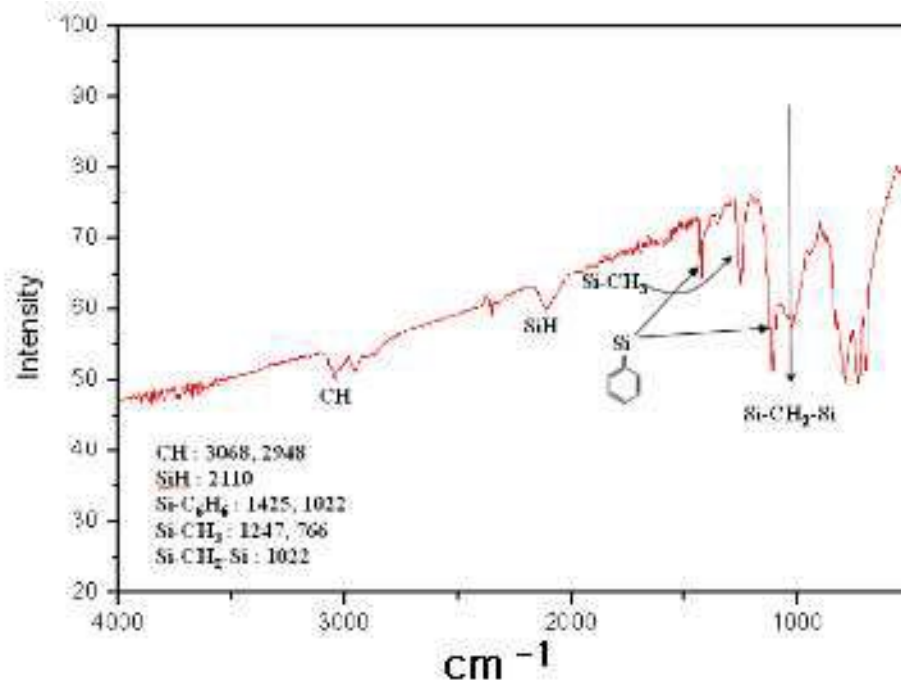
<69> 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 폴리알릴페닐카보실란의 FT-IR 측정결과 그래프이다.

<70> 도 2는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 폴리알릴페닐카보실란을 1200℃ 열처리 한 후 XRD 측정결과 그래프이다.

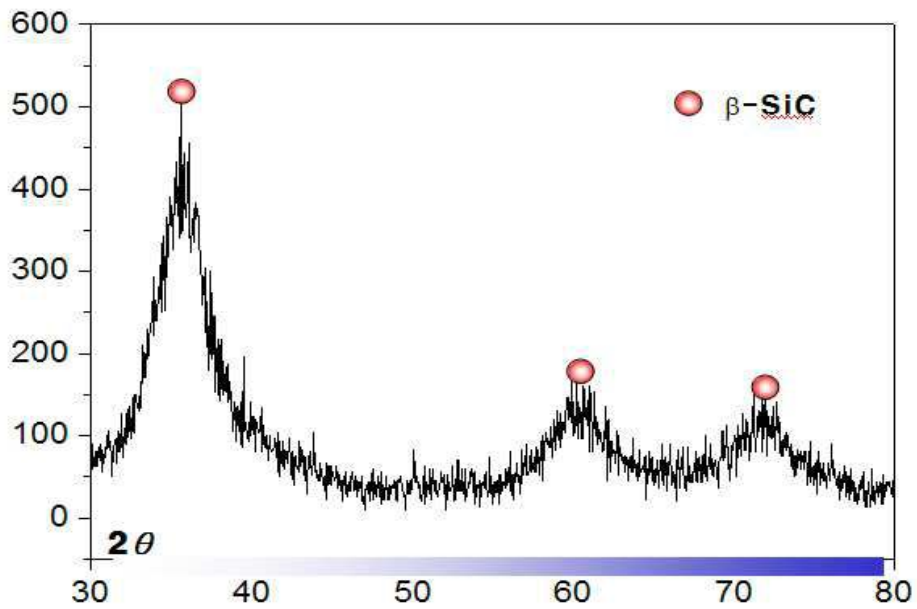
<71> 도 3은 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 폴리알릴페닐실란의 FT-IR 측정결과 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

