

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08G 77/60

(45) 공고일자 1985년02월28일
(11) 공고번호 특허1985-0000153

(21) 출원번호	특 1980-0004305	(65) 공개번호	특 1983-0004355
(22) 출원일자	1980년11월10일	(43) 공개일자	1983년07월09일
(30) 우선권주장	171,552 1980년07월23일 미국(US)		
(71) 출원인	다우 코닝 코포레이션	해리 디, 당맨	
	미합중국 미시간주 미들랜드		
(72) 발명자	로널드 하우워드 바니		
	미합중국 미시간주 미들랜드 랜턴 레인 5704		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 김학수 (책자공보 제1041호)

(54) 실리콘 카바이드 전 · 중합체의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

실리콘 카바이드 전 · 중합체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 평균구조식(I)의 폴리실란을 제조하는 방법에 관한 것이다.



여기서 이폴리실란은 0내지 60%몰의 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ =유니트 및 40내지 100%몰의 CH_3Si =유니트를 함유하며 실리콘의 나머지 결합들은 다른 실리콘원자 또는 수소와 부착되어 있고, 폴리실란중 실리콘에 부착된 수소의 함량은 폴리실란의 중량을 기준으로 하여 0.3내지 2.1중량%이다.

실리콘 카바이드 세라믹 물질의 제조, 또는 실리콘 카바이드 세라믹 물질로 부터 충전 세라믹의 제조는 새로운 것이 아니다. 중합체를 분해시켜 실리콘 카바이드-함유 세라믹을 제조하는 방법은 많은 공개문헌 및 특허에 알려져 있다. 야지마의 1977년 10월 4일자 미합중국 특허 제4,052,430호에는 나트륨 또는 리튬 금속을 디에틸 디클로로실란과 반응시켜 제조한 폴리실란을 염분해 하여 폴리카보실란을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이 폴리카보실란을 가열하면 베타-실리콘 카바이드를 생성시킬 수 있다.

웨스트와 마쓰디아프니는 22회 AFOSR Chemistry Program Review FY 77 (R.W. Heffner ed. March 1978)에서 디에틸-디클로로실란을 메틸페닐디클로로실란과 반응시켜 제조한 중합체 및 알칼리금속을 고온으로 가열하여 베타-실리콘 카바이드 침전극을 생성시킬 수 있다고 기술하고 있다.

버비크는 미합중국 특허 제3,853,567호에서 폴리실란을 염분해하여 실리콘 카바이드 및 실리콘 나이트라이드의 혼합 세라믹을 제조하는 방법을 기술하였으며 실리콘디옥사이드 또는 유기중합체와임의 혼합된 오가노실리콘 중합체를 400 ° 내지 1,200 °C의 온도로 가열하여, 성형에 적절한 폴리카보실란을 제조 하였다.

라이스등은 1978년 6월 27일자 미합중국 특허 제4,097,794호에서 실리콘을 함유하는 것은 거의 다열분해에 의해 세라믹 물질로 만들 수 있다고 기술하였다.

바니는 1978년 5월 30일자 출원된(현재 포기됨) 미합중국 특허원 제910,247호, 이의 연속 출원으로 1979년 3월 26일에 출원된(현재 포기됨) 제024,137호 및 이의 연속출원(1980년 3월 31일)인 제135,567호에서 메틸 할로폴리실란을 1,200 °C 이상의 온도로 소성(fire)하여 미세입자상의 베타-실리콘 카바이드를 제조하는 방법을 발견하였다.

다카미자와등에 의해 출원된 일본국 특허공보 제80500/78호 및 101099/78에 관하여 언급하면, 이공보에서는 메틸클로로디실란으로부터 제조한 중합체를 다루고 있으나 디실란의 분해의 의한 세라믹 물질의 생성에 관한 언급은 없다. 최근의 나카무라의 공보(일본공개공보 제79/114600호 및 79/83098호)에서는 오가노실리콘 화합물($(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 을 함유)을 붕소, 알루미늄, 규소, 게르마늄, 주석 및 납 화합물 또는 H 및 이의 염의 존재하에서 고온으로 가열하여 실리콘-탄소(Si-C-Si-)골격을 가지는 실리콘 카바이드 전구체중합체를 제조하는 방법을 기술한다. 본 발명의 방법 및 신규 물질에 의해 고수율의 실리콘 카

바이드 세라믹 물질 및 충전세라믹을 제조할 수 있다.

본 발명은 평균 구조식 $\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}\{\text{CH}_3\text{Si}\}$ (I)의 폴리실란(이때 폴리실란중에는 0내지 60몰%의 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{유니트}$ 및 40내지 100몰% $\text{CH}_3\text{Si}=\text{유니트}$ 가 함유되어 있고, 실리콘의 나머지 결합은 다른 실리콘원자 또는 수소원자에 부착되며, 폴리실란은 폴리실란의 중량을 기준으로 하여 0.3내지 2.1중량%의 실리콘 부착 수소를 함유한다)을 다음과 같이 제조한다.

(A)평균 구조식(II)를 갖는 폴리할로실린을, 존재하는 할로겐을 기준으로 하여 적어도 1화학식량의 환원제와 무수조건하, 0° 내지 120°C의 온도에서 4내지 48시간 동안 적합한 용매내에서 환원시킨 후(B)폴리실란(I)을 회수한다.



상기식(II)를 갖는 폴리할로실란은 0내지 60몰%의 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{유니트}$ 및 40내지 100몰%의 $\text{CH}_3\text{Si}=\text{유니트}$ 를 함유하고, 실리콘의 나머지 결합은 다른 실리콘원자, 염소 또는 브롬원자와 부착되어 있고, 이 폴리실란 중 가수분해 가능한 염소의 함량은 폴리실란의 중량을 기준으로 10내지 43중량%이며, 가수분해 가능한 브롬의 함량은 21내지 62중량%이다.

본 발명은 또한 평균구조식 $\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}\{\text{CH}_3\text{Si}\}$ 를 함유하는 폴리실란(이중에는 0내지 60몰%의 $(\text{CH}_3\text{Si}=\text{유니트}$ 및 40내지 100몰%의 $\text{CH}_3\text{Si}=\text{유니트}$ 가 함유되어 있고, 실리콘의 나머지 결합은 또 하나의 실리콘원자 또는 수소원자에 부착되며, 폴리실란중에는 폴리실란의 중량을 기준하여 실리콘에 부착된 수소가 0.3내지 2.1중량% 함유된다. 70내지 100몰%의 $\text{CH}_3\text{Si}=\text{유니트}$ 를 함유하는 폴리실란이 바람직하다. 실리콘-수소 함유실란의 중량을 기준하여 0.35내지 0.45중량%의 실리콘부착수소를 함유하는 폴리실란도 또한 바람직하다)으로 구성된 조성물에 관한 것이다.

또한 본 발명은 충전제 존재 또는 부재하에 폴리실란으로 부터 제조된 성형제품 및 성형제품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 평균유니트 구조식 $\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}\{\text{CH}_3\text{Si}\}$ 의 폴리실란(이중에는 0내지 60몰%의 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{유니트}$ 및 40내지 100몰%의 $\text{CH}_3\text{Si}=\text{유니트}$ 가 함유되어 있고 실리콘의 나머지 결합은 또 하나의 실리콘원자 또는 수소원자에 부착되고 폴리실란중에는 폴리실란의 중량을 기준으로 실리콘에 부착된 수소가 0.3내지 2.1중량% 함유되어 있다)을 불활성 대기중 또는 진공하에서 700° 내지 1,600°C의 상승온도로 가열하여, 폴리실란이 실리콘 카바이드로 전환시키는 것으로 구성되는 실리콘 카바이드 세라믹 물질의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 선행기술에 비해 개량된 방법이다. 즉 폴리실란을 열분해하면 고수율의 실리콘 카바이드 세라믹 물질이 수득되며 이때 폴리실란은 취급하기가 훨씬 용이하고 안전한데 그 이유는 할로겐 치환제를 거기로 치환시킴으로써 가수분해를 일정한도로 제한하므로 부식성의 HCl 또는 HBr가스의 방출량이 감소되기 때문이다.

본 발명에서는 상기 폴리할로실란상의 할로겐원자를 수소로 치환시키고 생성물을 열분해 하여 실리콘 카바이드 세라믹 물질을 제조한다.

메틸폴리실란 출발물질(II)는 참조문헌으로서 1978년 5월 30일 출원되어 현재 포기된 바니의 미합중국 특허원 제910,247호, 이의 연속출원인 1979년 3월 26일 출원되어 현재 포기된 미합중국 특허원 제024,137호 및 이의 연속출원인 1980년 3월 31일 출원된 미합중국 특허인 제135,567호중에 공표, 기술된 물질이다. 이 출발물질은 폴리실란의 중량을 기준으로 10내지 43중량%의 가수분해가능한 염소 또는 21내지 62중량%의 가수분해가능한 브롬으로 이루어진, 바니의 특허원에 기술된 것들이다. 이 물질들은 할로실란모노머를 처리하거나 오가노 클로로실란의 직접합성(Direct Synthesis)에서의 직접 공정잔사를 처리하여 수득한다. 오가노 클로로실란의 직접 합성법은 가열된 실리콘 및 촉매상에 유기 클로라이드의 증기를 통과시키는 것을 포함한다. 전술한 디실란은 잔사중에서 다량 발견된다(참조 : Eaborn Organosilicon Compounds, Butterworths Scientific Publications 1960, page 1).

이 출발물질은 리튬 알루미늄 하이드라이드와 같은 환원제로 무수조건하에 처리시키면 폴리실란(I)이 수득된다.

일반적으로 이 방법에서는 불활성 가스로 세정한 반응기에 환원제(무수용매내의 슬러리로서)를 주입시킨다. 그리고서 용매중 메틸할로 폴리실란 용액을 얼마간의 시간에 걸쳐 첨가하여 발열량을 조절한다. 첨가후 이 혼합물을 환류시켜 반응을 완전히 종결시키거나 실온에서 수시간 동안 교반시킬 수 있다. 과량의 환원제는 어떤 것이든지 물 및 수성 수산화 나트륨을 첨가하여 제거할 수 있다. 필요한 경우 이 혼합물은 여과할 수 있으며 바람직하게는 고체 황산마그네슘을 사용하여 건조한 후 재여과한다. 생성된 중합체는 출발물질폴리머(II)에 따라서 황색의 액체이거나 크림빛 고체이다.

다음 이 물질을 성형시키고(필요한 경우), 세라믹 형의 충전제로 충전시키고(필요한 경우), 진공중 또는 불활성 대기중에서 700°C 이상의 온도로 소성하여 실리콘 카바이드 세라믹 물질 또는 이를 함유하는 세라믹 제품을 수득한다.

이 폴리머의 장점은 열분해시키기 전에 성형시키고, 예를들면 중합체로 부터 섬유를 뽑아내고 이 섬유를 열분해시켜 실리콘 카바이드 섬유를 수득할 수 있다는 점이다. 또 한가지 장점은 부식성의 하이드로할라이드가 없으므로 취급하기가 용이하다는 것이다. 따라서, 본 발명에서는 실리콘 카바이드-함유 세라믹 제품을 제조하는 방법을 제공하는 그 방법은 ; (A) 평균구조식 $\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}\{\text{CH}_3\text{Si}\}$ 의 폴리실란 이중에는 0내지 60몰%의 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{유니트}$ 및 40내지 100몰%의 $\text{CH}_3\text{Si}=\text{유니트}$ 가 함유되어 있고 실리콘의 나머지 결합은 다른 실리콘원자 또는 수소원자에 부착되어 있고 폴리실란중에는 폴리실란의 중량을 기준으로 하여

0.3내지 2.1중량%의 실리콘 부착수소가 포함되어 있다)으로 부터 목적하는 형태의 제품을 성형하고, (B)(A)의 성형제품을 불활성 대기중 또는 진공중에서 700℃내지 1,600℃의 상승된 온도로 가열하여 폴리실란을 실리콘 카바이드-함유 세라믹 제품으로 전환시키는 방법이다. 본 발명에서는 폴리실란과 세라믹 충전제로 부터 성형한 실리콘 카바이드-함유 세라믹 제품을 다루고 있다. 세라믹제품이 어떤 물리적형태로든지 예를들면 폼상, 섬유상, 재봉사상, 고형 블록 등으로 존재할 수 있으며 이는 본 발명의 범위에 속한다. 이제 라믹은 또한 금속유리, 합금 및 다른 세라믹과 같은 타물질상에 코팅할 수 있는데 이는 세라믹 충전제를 함유하는 폴리실란은 점도가 낮고, 그러므로 여러가지 표면에 쉽게 적용될 수 있기 때문이다.

따라서, 본 발명은 충전된 실리콘 카바이드-함유 세라믹 제품을 제조하는 방법을 제공하며 그 방법은 다음과 같다.

(A) 평균구조식 $\{(CH_3)_2Si\}\{CH_3Si\}$ 폴리실란(이중에는 0내지 60몰%의 $(CH_3)_2Si$ =유닛 및 40내지 100몰%의 CH_3Si =유닛이 함유되어 있고, 실리콘상의 나머지 결합은 또 하나의 실리콘 또는 수소원자에 결합되며, 폴리실란중에는 폴리실란의 중량을 기준으로 0.3내지 2.1중량%의 실리콘 부착수소가 함유된다)을 적어도 하나의 통상적 세라믹 충전제와 혼합하고, (B) 폴리실란 및 충전제의 혼합물로 부터 목적하는 형태의 제품을 성형시키고, (C)(B)의 성형제품을 불활성 대기중, 또는 진공중에서 700 ° 내지 1,600℃의 상승온도로 가열시켜 폴리실란을 실리콘 카바이드-함유 세라믹 제품으로 전환시킨다.

본 발명의 실리콘 카바이드 세라믹 물질로 코팅시킨 후 열분해시켜 실리콘 카바이드-함유 세라믹으로 코팅시킨 제품을 제조하는 것도 본발명의 범위에 속한다. 이와같이 세라믹으로 코팅된 이러한 제품을 제조하는 방법은 다음(A)내지 (C)와 같다.

(A) 평균유닛구조식 $\{(CH_3)_2Si\}\{CH_3Si\}$ 의 폴리실란(이중에는 0내지 60몰%의 $(CH_3)_2Si$ =유닛 및 40내지 100몰%의 CH_3Si =유닛이 함유되어 있고, 실리콘상의 나머지 결합은 또 하나의 실리콘원자 또는 수소원자에 부착되고, 폴리실란 중에는 폴리실란의 중량을 기준으로 하여 실리콘에 부착된 수소가 0.3내지 2.1 중량%함유되어 있다)을 적어도 하나의 통상적 세라믹 충전제와 혼합시키고,

(B) 폴리실란 및 충전제의 혼합물로 기질 을코팅시키고, (C) 이 기질을 진공중 또는 불활성 대기중에 700℃내지 1,600℃의 상승온도로 가열시켜 코팅물질을 실리콘 카바이드-함유 세라믹으로 전환시키면 실리콘 카바이드-함유 세라믹 코팅된 제품이 수득된다.

하이드라이드를 함유하는 환원제는 출발물질 (II)로 부터 모든 가수분해 가능한 할라이드를 제거하는데 유효한 환원제이면 모두 본 발명에서 사용할 수 있다. 할라이드를 완전히 제거시키기 위하여, 통상적으로 과량의 환원제를 사용한다. 바람직한 환원제로는 리튬 알루미늄 하이드라이드, 수소화나트륨 또는 $NaBH_4$ 가 있으며, 리튬 알루미늄 하이드라이드가 특히 바람직하다. 환원제는 일반적으로 용매중 슬러리형태로 사용한다. 중합체를 첨가할 경우, 슬러리를 생성시키고 용매로 부터 침전을 형성시키지 않는 용매는 어떤 것이든지 환원제를 충분히 슬러리화할 수 있다. 이러한 사용가능 용매는 후술하며 무수 디에틸 에테르와 같은 에테르가 바람직하다.

출발물질인 메틸폴리실란용 용매는 폴리실란 및 환원제를 용해시킬 수 있는 용매일 수 있다. 따라서, 이러한 용매는 폴리실란이나 환원제에 대하여 반응성이 없으며 제거하기 쉬운 용매일 수 있다. 따라서, 크실렌, 톨루엔, 벤젠, 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르와 같은 에테르등의 용매가 여기에서 사용될 수 있다, 바람직한 용매에는 톨루엔과 디에틸 에테르가 있다.

일반적으로 물질을 첨가하는 절차는 중요하지 않으나 용매중 메틸클로로폴리실란 용액을, 용매중 환원제 슬러리에 불활성 대기중에서 고반시키면서 첨가하는 것이 가장 좋은 첨가법이다.

반응은 0 ° 내지 120℃에서 수행할 수 있으나 25 ° ± 10℃에서 수행하여 불필요한 부반응을 방지하는 것이 바람직하다. 출발물질인 메틸할로폴리실란의 첨가완료후 반응혼합물을 120℃이하의 상승된 온도에서 일정시간 동안 가열하여 모든 폴리실란이 환원되도록 할 수 있다. 일반적으로 반응을 완결하는 데는 10내지 66시간이면 충분하며, 10내지 35시간이 바람직하다.

과량의 환원제는 신규 중합체(I)의 추가 처리전에 제거시켜야만 한다. 이 방법은 리튬 알루미늄 하이드라이드 사용시 수성 수산화나트륨의 사용과 같은 통상의, 공지된 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 그리고 이 반응 혼합물을 통상의 방법으로 여과시킨다.

생성된 여액은 무색의 액체이며 용매를 제거하면 일반적으로 출발물질 중합체의 분자량에 따라서 황색을 띤 액체나 크림빛의 고체가 된다.

어떤 경우에는 건조된 물질은 인화성이 있다. 생성 물질을, 용융방사와 같은 방법으로 성형시키고, 상승된 온도에서 소성시켜 실리콘 카바이드 세라믹물질을 제조한다.

충진된 실리콘 카바이드 세라믹 물질은 소성전에 충전제 및 보조제를 폴리실란에 가함으로써 제조할 수 있다. 예를들어 미세한 실리콘 카바이드, 실리콘 나이트라이드, 옥사이드, 실리카, 유리, 알루미늄 및 실리콘을 본 발명의 폴리실란에 충전제로서 사용할 수 있으며, 이 혼합물을 소성하면 강도가 높은 세라믹 제품이 생성된다. 바람직한 것은 분말 실리콘 카바이드 및 실리콘 나이트라이드이다.

충진제와 보조제는 본 발명의 실란을 충전제와 단순히 혼합하고 3롤 분쇄기에 수회 통과시킴으로써 분쇄할 수 있다. 이 혼합물을 목적하는 형태로 성형한 후 소성하여 실리콘 카바이드 세라믹 제품을 제조한다.

본 발명에서 "성형"이란 주형, 방사, 코팅 및 연신등과 같이 성형할 수 있는 어떤 방법을 의미한다.

통상적으로, 본 발명의 물질은 충전된 것이나 충전되지 않은 것이나 700℃이상으로 가열하여 세라믹화한

다. 통상적으로, 1,600℃는 폴리실란을 실리콘 카바이드 세라믹물질로 전환시키는데 필요한 최고온도이다. 따라서 최적의 물리적특성을 가지는 최종 세라믹 생성물을 얻게 하기위해서는 폴리실란을 700 ° 내지 1,600℃로 가열하면 충분하다.

다음의 실시예는 본 발명을 설명하는 것이며 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 이 실시예에서 클로라이드 이온의 적정은 톨루엔 및 이소프로판올 (주로 비-수성)의 용액중에서 메탄올/톨루엔중의 0.1% 테트라브로모페노프탈레인 에틸에스테르 용액을 사용하여 수행한다. 적정은 메탄올중의 0.5N 수산화칼륨을 사용하여 수행한다.

[실시예 1]

반응용기중에서 아르곤하에 비점 150내지 154℃의 메틸클로로 디실란 750g을 8.5g의 $(C_4H_9)_4PCl$ 로 교반하며 처리한다. 가열 맨틀을 사용기를 100℃이하로 가열하면 증류된다. 온도를 수시간에 걸쳐 150℃로 점차적으로 높인 다음, 1내지 1 1/2시간 사이에 25℃의 속도로 온도를 285℃로 올린다. 91%몰의 $CH_3Si \equiv$ 유닛 및 9%몰의 $(CH_3)_2Si=$ 유닛 및 약 15중량%의 염소를 함유하는 생성 중합체는 그 표면을 적셔주는 소량의 액체상 중합체를 함유하는 밝은 황색의 유리상의 물질이다. 638.5g을 증발시키면 111.5g의 중합체가 회수된다. 이 중합체를 300ml의 무수 톨루엔에 용해시킨 후 400ml의 무수 에테르중의 20g의 $LiAlH_4$ 의 슬러리에 약 15분간 적가한다(0.47g몰의 염소 및 0.53몰의 $LiAlH_4$). 반응혼합물을 실온에서 하루밤동안 교반시킨다.

이 교반된 슬러리에 에틸아세테이트(186g)를 조심스럽게 첨가하여 잔류하는 리튬 알루미늄 하이드라이드를 제거한다. 그리고서 이 슬러리를 1/2시간 동안 교반하고 흡인여과한다. 여액을 교반시키면서 증발하고 적절히 가열하여 공기중에 노출하면 갑자기 발화되는 크림빛의 고체를 수득한다. 이 물질을 무수 톨루엔중에서 50중량%고체상태로 재회석시키고 건조 질소하에 저장한다. 이 중합체는 수소를 SiH 상태로 0.4중량% 함유하며 91%몰의 $CH_3Si \equiv$ 유닛 및 9%몰의 $(CH_3)_2Si=$ 유닛을 함유한다.

[실시예 2]

기계적교반기, 가열맨틀 및 첨가여두가 장치된 500ml들의 둥근 플라스크를 아르곤으로 세정하고 150ml의 무수에 테르네의 5.13g의 리튬알루미늄 하이드라이드를 이 반응용기에 가한다. $(C_4H_9)_4PCl$ 촉매를 첨가한 다음 증류를 150℃에서 끝내는 것외에는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조한, 38.44중량%의 가수분해성 염소를 함유하는 20g의 중합체를 125ml의 무수 에테르에 용해시키고 첨가여두에 가한다. 이 중합체 용액을 과량의 리튬 알루미늄 하이드라이드의 슬러리에 수시간에 걸쳐 적가한다. 이 반응혼합물을 2일간 교반한다. 5ml의 물을, 이어서 5ml의 15%수산화나트륨 수용액을, 이어서 15내지 20ml의 물을 천천히 적가한다 이 혼합물을 수시간 동안 교반시키고 여과한 후 황산나트륨상에서 건조시키고 재여과하면 투명한 무색의 에테르 용액이 얻어진다. 잔류 $Cl=1.6\%$, IR에 의하면 SiH , $SiCH_3$ 및 소량의 $Si-O-Si$ 가 있음을 알 수 있다.

[실시예 3]

$(C_4H_9)_4PCl$ 촉매를 첨가한 다음 250℃에서 증류를 끝내는 것외에는 실시예 1에서와 같이 또 하나의 물질을 제조한다. 상기 실시예에서와 유사한 장치를 사용하여 31g의 중합체를 리튬 알루미늄 하이드라이드(5g)로 30분간에 걸쳐 환원시킨다. 이 반응혼합물을 실온에서 하루밤동안 (약16시간)교반시킨다. 과량의 $LiAlH_4$ 를 물 및 수산화나트륨으로 제거하고 여과 및 황산나트륨으로 건조시키면 담황색의 오일이 생성된다.

$Cl=0.68\%$.

[실시예 4]

상기 실시예에서와 같이 장치된 500ml들이 둥근 플라스크에 5g의 $LiAlH_4$ 를 옮긴다. 이 장치를 N_2 로 세정하고 실시예 3에서와 유사한 20g의 염소함유 중합체를 100ml의 무수 톨루엔에 녹인다. 소량의 불용성 가수분해 생성물이 분리된다. 이 용액을 첨가여두에 경사하고 20분간에 걸쳐 $LiAlH_4$ 에 첨가한다. 이 슬러리를 하루밤동안 교반하고 물 및 수산화나트륨으로 처리하여 $LiAlH_4$ 를 제거한다. 이 반응혼합물을 1내지 2시간 교반하고 여과하여 황산나트륨상에서 건조시킨 다음 재여과 및 증발건고시켜 담황색의 고체를 수득한다.

%탄소=24.75±0.23, % H=6.02±0.1 % $Cl=0.379$ (잔류)이 물질중 0.9889g을 흑연도가니내에서 아르곤하에 1,200℃로 소성시키면 주로 베타-실리콘 카바이드로 구성된 고체물질 0.6267g이 수득된다.

[실시예 5]

$(C_4H_9)_4PCl$ 촉매를 275℃에서 첨가한 다음 또 하나의 물질을 증류외에는 실시예 1에서와 같이 제조한다, 이 중합체 199g을 무수 톨루엔을 사용하여 50%고체로 희석한다. 100ml의 디에틸에테르를 사용하여 10g의 $LiAlH_4$ 를 첨가한다. 이 슬러리를 약간 가온하고 실온에서 약 35시간동안 교반한 후 물 및 15%수산화나트륨 수용액을 사용하여 환원제를 제거하고 이를 여과 및 증발건고시켜 135.0g의 회백색 가용성 중합체를 수득한다(수율 78%). 이 중합체는 0.45중량%의 수소를 SiH 형태로 함유한다.

[실시예 6]

본 실시예의 물질은 $(C_4H_9)_4PCl$ 을 250℃에서 첨가한 다음 증류외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한다. 상기 중합체 67.4g을 무수 톨루엔으로 희석하여 50%고체로 하고 아르곤 블랭킷하에, 무수 에테르(250ml)내의 11g의 $LiAlH_4$ 에 가한다. 1시간에 걸쳐 첨가하며 이때 완만한 환류가 일어난다. 이 반

응혼합물을 실온에서 하루밤동안(약 16시간)교반시킨다. 물 및 수성 수산화나트륨을 사용하여 LiAlH_4 를 제거한다 이 점성의 회색을 띤 물질에 250ml의 디에틸에테르를 첨가한 후 하루밤동안(약 16시간)교반시킨다.

이 물질을 여과하고 황산마그네슘을 사용하여 건조시키고 재여과한 후 증발건조 시킨다.

염소성분은 없음. $\text{SiH}\% = 0.45$ 중량%.

[실시예 7]

실시예 6의 물질을 열분해하는 중에 조절된 가열 사이클에 넣으면, 실리콘 카바이드의 수율이 증가된다. Netzsch STA 429 열 중량측정분석기(Netzsch Instruments, Selb, West Germany)를 사용하여 열 중량 측정 분석을 한다. 이 시험은 49.3mg의 시료를 사용하여 아르곤 유속 0.2 및 가열속도 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 수행한다. $1,555^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 수율은 78.6%였다.

대조용으로, 야지마등의 보고서에 의하면 이들의 폴리카보실란 중합체로부터 $1,300^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 약 60%의 실리콘 카바이드가 수득된다(참조 : Nature, Vol. 261, No.5562, pp. 683-685 (1976)).

[실시예 8]

실시예 4의 물질을 역시 Netzsch 열중량 측정분석기상에서 열중량 측정분석(TGA)하여 실리콘 카바이드의 %수율을 측정한다. 담체가스로는 아르곤을 사용하며 가열속도는 $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 이고 시료는 45.4mg이다.

온도 $^\circ\text{C}$	중량손실%
25—250	2.2
250—358	0.7
358—442	1.3
442—767	4.3
767—1,086	1.5
1,086—1,558	0.4

$1,558^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 총중량 손실은 10.4%였다. 이것은 실리콘 카바이드의 수율이 89.6%임을 나타낸다. X-선 회절에 의하면 160\AA 의 범위내의 소량이 실리콘카바이드와 함께이 물질의 평균입자크기는 60\AA 임을 알 수 있다.

[실시예 9]

559.5g의 직접 공정잔사와 5.6g의 테트라 부틸 포스포늄 클로라이드를 사용하여 주로 실시예 1과 같은 방법으로 본 실시예의 물질을 제조한다. 이 물질을 100°C 에서 1/2시간 동안 가열한 후 250°C 에서 1시간 동안 가열한다. 470.3g의 증류물이 회수된다. 염소함량은 12.22%이다. 전형적인 직접공정 잔사는 약 52 중량%의 염소를 함유한다. 상기 물질을 159g의 무수톨루엔 에용해시키면 35.9%의 고체가 생성된다. 이 물질을 아르곤 블랭킷하에서 200ml의 디에틸에테르내의 리튬알루미늄 하이드라이드(10.0g)에 첨가하고 철야 교반한다. 10g의 물 및 0.1g의 15%수산화나트륨 용액을 차례로 첨가하고 0.3g의 물을 다시 첨가한다. 유기물질을 경사시켜 황산마그네슘으로 건조시키고 중력 여과한다. 그리고서 증발시키면 0.40중량%의 수소를 SiH 로서 함유하는 폴리실란이 생성된다. 이물질(24.96g)을 100.09g의 1내지 5 μ 알파-실리콘 카바이드로 아르곤하에, Baker-Perkins 혼합기내에서 소량의 톨루엔을 사용하여 혼합하여 충전시킨다. 1 1/2시간후 혼합물을 제거하고 50° 내지 60°C 의 온도에서 증발건조 시킨다. 이 건조고체를 상기 실시예 8에서와 같이 조작된 TGA하에서 $1,200^\circ\text{C}$ 로 소성시키면, 세라믹이 84.2%의 수율로 형성된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

평균구조식 $\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}\{\text{CH}_3\text{Si}\}$ 을 갖는 폴리실란(II) [이중에는 0내지 60몰%의 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ =유니트 및 40내지 100몰%의 $\text{CH}_3\text{Si}\equiv$ 유니트가 함유되어 있고, 실리콘의 나머지 결합은 또 하나의 실리콘 원자, 염소원자 또는 브롬원자에 부착되어 있어 폴리실란이 폴리실란의 중량을 기준으로 10내지 43중량%의 가수분해될 수 있는 염소 또는 21내지 62중량%의 가수분해될 수 있는 브롬을 함유한다]을 적절한 용매중에서 4내지 48 시간 동안 0내지 120°C 의 온도에서 무수 조건하에, 존재하는 할로겐을 기준하여, 화학량 이상의 리튬알루미늄 하이드라이드로 환원시킨 후, 폴리실란(I)을 회수함을 특징으로 하여, 평균구조식 $\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}\{\text{CH}_3\text{Si}\}$ 을 갖는 폴리실란(I) [이중에는 0내지 60몰%의 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ =유니트 및 40내지 100몰%의 $\text{CH}_3\text{Si}\equiv$ 유니트가 함유되어 있고, 실리콘의 나머지 결합은 또 하나의 실리콘원자 또는 수소원자에 부착되어 있어, 폴리실란이 폴리실란의 중량을 기준하여 실리콘에 부착된 수소를 0.3내지 2.1중량%함유한다]을 제조하는 방법