Journal of Radiation Industry 1 (3) : 145~148 (2007)

전자선 조사에 의한 폴리카보실란의 분자량 변화

강필현* · 전준표 · 신진욱 · 전영규

한국원자력연구원 방사선과학연구소

Effect of E-beam Irradiation on the Molecular Weight Change of Polycarbosilane

Phil Hyun Kang*, Joon Pyo Jeun, Jin Wook Shin and Young Gyo Jeon

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, 1266 shinjeong-dong, Jeongeup, Jeonbuk 580-185, Korea

Abstract − Silicon carbide fiber has been used as a reinforcement in advanced ceramic matrix composites, which are applied in the fields of aerospace, nuclear, and high-temperature materials, such as gas-turbine engines. In this study, we report on an e-beam curing of polycarbosilane for a silicon carbide fiber under various atmospheres. Observation of the molecular weight change was performed by GPC analysis. The molecular weight and molecular weight distribution of e-beam cured polycarbosilane increased with increasing radiation dose.

Key words : Polycarbosilane, E-beam, Irradiation

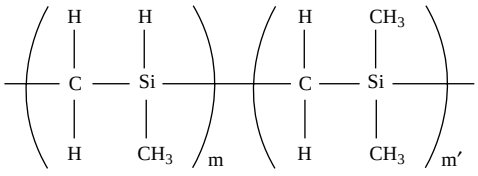
서 론

Si_3N_4와 함께 대표적인 비산화물계 세라믹스인 탄화규소는 우수한 고온강도, 치수안정성 및 중성자 조사에 대한 낮은 유도 방사능을 가지고 있기 때문에 핵융합로와 우주항공 분야의 구조용 재료 및 기능성 재료로의 이용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Yajima *et al*. 1975; Yajima *et al*. 1976; Okamura *et al*. 1987; Takeda *et al*. 1999).

현재 탄화규소섬유는 다양하게 생산되고 있지만 제품의 불완전성, 생산량의 제한성 및 응용분야의 한계성 때문에 탄소섬유처럼 시장규모가 크지 않고 기계부품으로서의 활용이 그리 활발하진 않은 실정이다. 일본의 니혼카본은 Nicalon 계열 탄화규소섬유, 일본의 우베산업은 Tyranno계열 탄화규소섬유, 미국의 다우코닝사는 Sylramic 탄화규소섬유 및 미국의 AVCO (Textron speciality Material Co.)은 CVD-탄화규소섬유를 주로 생산하여 다양한 연구기관에 공급하고 있다. 탄화규소섬유의 대표적인 활용분야는 차세대 에너지의 수급을 위한 핵융합로의 첨단 블라케드의 다이버터 (divert), 1차 벽 재료 및 냉각채널과 같은 특수한 분야와 우주항공 산업 분야의 고성능 가스터빈 엔진 시스템에 요구되는 컴버스터, 터빈블래이드와 같은 초고온부품의 개발에 활용되고 있다. 특히, 탄화규소섬유를 이용한 복합재료의 형태로 부품화되기 때문에 대부분이 연구단계에 있으며 탄화규소섬유 자체의 특성도 완전히 최적화되어 있지 않은 상황이다 (변 등 2006; 류 등 2007).

이와 같은 탄화규소섬유는 폴리카보실란의 유기-무기 변환방법에 의하여 합성되는데, 특히 산소를 필요로 하

* Corresponding author: Phil Hyun Kang, Tel. +82-63-570-3061, Fax. +82-63-570-3068, E-mail. phkang@kaeri.re.kr



Polycarbosilane (PCS)

Fig. 1. Chemical structure of polycarbosilane.

Table 1. Characteristics of polycarbosilanes

Properties	UH	S	A	L
Appearance	White powder	White powder	White powder	White powder
Density (g cm^{-3})	1.1	1.1	1.1	1.1
Melting point (°C)	>300	234	232	68
Average molecular weight (g mol^{-1})	2,580	1,906	1,290	1,010

지 않는 불융화 방법으로 감마선이나 전자선과 같은 방사선조사에 의한 가교반응을 이용하고 있다. 이와 같이 방사선 가교에 의해 안정화 된 탄화규소는 열에 의해 안정화 된 섬유보다 산소함유량이 적고 1,500°C 이상의 온도에서도 인장강도가 저하하지 않는 탄화규소섬유로 전환이 가능하다.

이에 본 논문에서는 전자선에 의한 폴리카보실란의 안정화 과정에서 나타나는 전자선 조사량에 따른 분자량 및 분자량 분포를 비롯하여 경화분위기 및 폴리카보실란 분자량에 따른 경화율의 변화를 연구하고자 한다.

실험 방법

본 실험에서 사용한 폴리카보실란(polycarbsilane)은 NIPUSI Type UH, S, A, L로 Nippon Carbon Co. 로부터 공급받아 사용하였으며, 특별한 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 실험에 사용한 폴리카보실란의 구조를 Fig. 1에, 물성을 Table 1에 나타내었다.

전자선 조사에 따른 폴리카보실란의 분자량 변화를 관찰하고자 30 ml 유리앰플에 폴리카보실란 1그램을 넣고 진공을 건 후 아르곤이나 헬륨을 충진하는 과정을 5회 이상 반복하여 불활성 분위기를 만들었다. 이렇게 만들어진 유리앰플을 전자선 가속기(1 MeV, 4.79 mA)를 이용하여 100~10,000 kGy의 조사량을 조사하여 시료를 제조하였다.

제조된 시료는 FT-IR (Bruker사, TENSOR 37)를 이용하여 구조분석 하였다. 분자량 측정을 위하여 GPC (PL

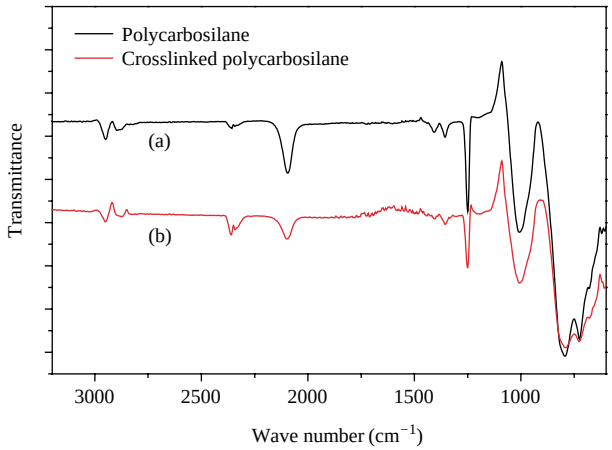


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) polycarbosilane and (b) crosslinked polycarbosilane by electron beam irradiation.

Table 2. Molecular weight change as a function of radiation dose

Sample	NIPUSI type	Radiation dose (kGy)	Observed Mn (g mol^{-1})	Poly dispersity index
1	UH	100	2,727	1.63
2	UH	500	3,743	4.14
3	UH	1,000	3,786	4.40
4	S	100	2,047	1.66
5	S	500	2,441	2.20
6	S	1,000	2,954	4.00
7	A	100	1,357	1.55
8	A	500	1,820	2.22
9	A	1,000	2,117	3.70
10	L	100	1,103	1.22
11	L	500	1,290	1.31
12	L	1,000	1,606	2.17

사, PL GPC 2200)를 이용하여 PL gel 10 μm Mixed B column에 THF 용매를 사용하였다. 분자량 계산을 위한 검정곡선을 얻기 위하여 분자량이 580~7,500,000 범위에 있는 PL사 폴리스티렌(PS-1, PL)을 이용하여 40°C 온도 조건에서 분석하였다. 시료의 열적 안정성을 평가하기 위하여 TGA (TA사, SDT Q600)를 사용하였으며, 질소분위기에서 승온 속도를 분당 10°C로 하여 상온에서 1,000 °C 온도 범위에서 측정하였다.

결과 및 고찰

전자선 조사 전후의 시료의 FT-IR 스펙트럼 변화를 비교하였다(Fig. 2). 두 스펙트럼 모두에서 2,100 cm^{-1}에서 Si-H stretching에 의한 피크와 1,242 cm^{-1}에서 Si-CH_3 stretching에 의한 피크가 특징적으로 나타난다. 이때 Fig. 2(a)와 비교했을 때 Fig. 2(b)의 Si-H stretching에 의

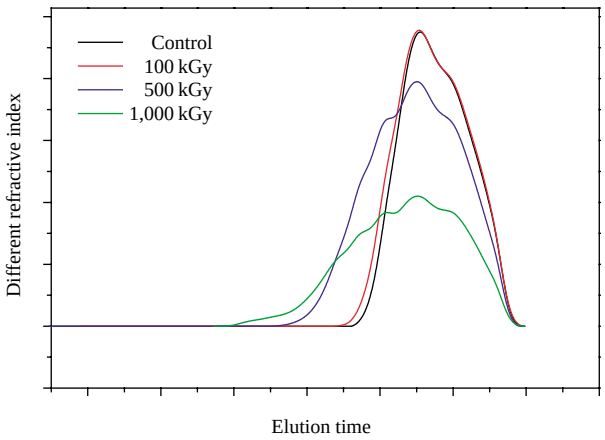


Fig. 3. GPC curves of crosslinked polycarbosilane (UH) by electron beam irradiation.

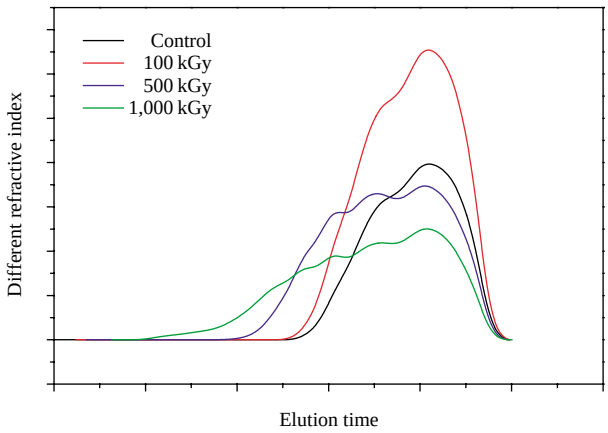


Fig. 4. GPC curves of crosslinked polycarbosilane (S) by electron beam irradiation.

한 피크의 강도가 작아진 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 전자선 조사 중 일어나는 Si-H 결합의 절단에 의한 것으로 전자선을 이용한 폴리카보실란의 가교반응에서 부산물로 형성되는 수소의 양이 반응시간에 대해 선형적으로 증가한다는 사실과 잘 일치하는 것이다.

전자선 조사에 의해 변화된 폴리카보실란의 분자량 분포를 확인하고자 GPC 분석을 행하였으며 그 결과를 Table 2와 Figs. 3, 4에 나타내었다. 전자선 조사량이 증가함에 따라 100～1,000 kGy까지의 조사 조건에서는 UH, S, A, L 네 가지 시료 모두에서 분자량이 증가하였으며 분자량 증가와 함께 분자량 분포도 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 5,000 kGy 이상의 조사량에서는 폴리카보실란의 겔화되는 양이 증가함에 따른 용매에의 불용화로 인하여 분자량 측정이 불가능 하였다.

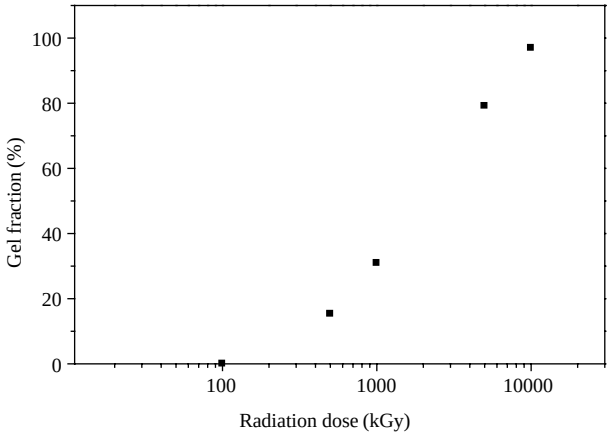


Fig. 5. Gel fraction of crosslinked polycarbosilane (UH) as a function of radiation dose (argon atmosphere).

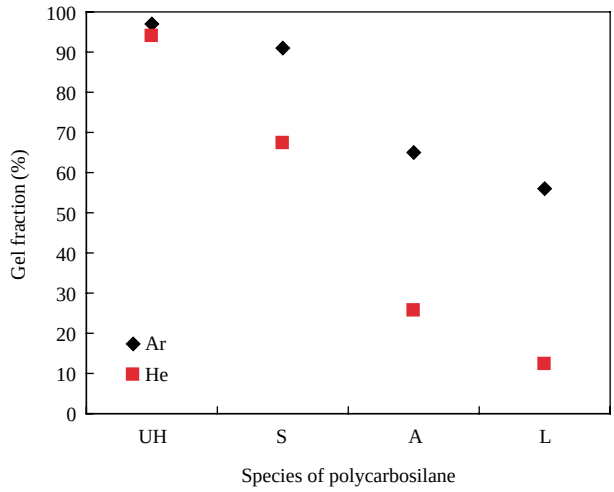


Fig. 6. Gel fraction of crosslinked polycarbosilane as a function of polycarbosilane species (radiation dose: 10,000 kGy).

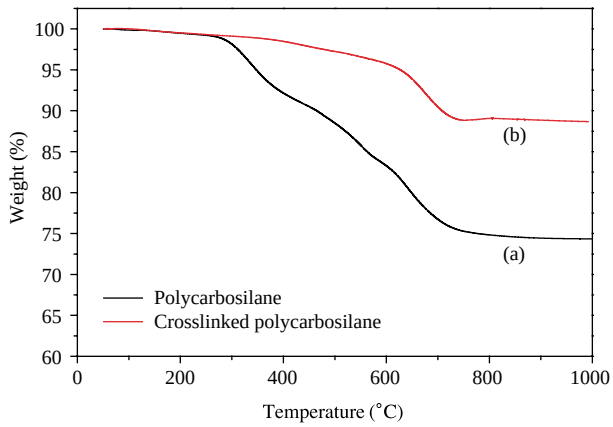


Fig. 7. TGA curves of the (a) polycarbosilane (UH) and (b) crosslinked polycarbosilane (UH) by electronbeam irradiation (radiation dose: 1,000 kGy).

방사선 조사량에 따른 폴리카보실란의 겔화 정도를 확인하고자 soxhlet 추출장치를 이용하여 겔화율을 측정하였다. 폴리카보실란(UH)은 아르곤 분위기 하에서 방사선 조사량이 100 kGy 이하에서는 겔화가 진행되지 않았으며 500 kGy 이상에서는 겔화율이 지수함수적으로 증가하여 조사량이 10,000 kGy에 이르러서는 그 겔화율이 96.9%에 이르렀다(Fig. 5). 헬륨 분위기 하에서도 같은 경향성을 보였으며, UH 의 경우 10,000 kGy 조사량에서 94.1%를 나타내어 헬륨에서보다는 아르곤 분위기에서 높은 겔화율을 나타냄을 확인하였다. 이와 같은 경향성은 상대적으로 분자량이 낮은 S, L, A에서도 같게 나타났으며, 분자량이 낮을수록 그 차이가 심화되는 것을 확인하였다(Fig. 6).

전자선 조사가 폴리카보실란의 열안정성에 미치는 영향을 확인하고자 TGA 분석을 실시하였다(Fig. 7). 1,000 ℃에서 전자선 조사 전 시료의 잔류량이 74.1%인데 비하여 전자선 조사 후 시료에서는 잔류량이 88.3%로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전자선 조사에 의한 폴리카보실란의 경화에 따른 결과로 폴리카보실란의 밀도 및 기계적 성질이 모두 증가한다는 사실과 잘 일치한다.

결 론

전자선 조사에 의한 폴리카보실란의 경화가 분자량 및 열적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 전자선 조사량이 증가함에 따라 분자량과 분자량 분포도 함께 증가하였다. 폴리카보실란의 겔화율은 헬륨에서보다는 아르곤 분위기에서 더 높았으며, 폴리카보실란의 분자량이 증가함에 따라 더 높게 나타나는 경향을 보였다. 또한, 전자선 경화에 의하여 폴리카보실란의 열적 안정성이 증가하는 경향을 확인하였다. 이와 같은 결과는 향후 탄화규소섬유 제조 공정 중 고분자 선정 및 겔화율 결정에 도움이 될 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 연구는 과학기술부에서 시행하는 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

류도형, 신동근, 공은배, 김영희, 홍현정, 조광연, 허승헌. 2007. 탄화규소 섬유의 제조기술과 산업현황. 세라미스트. **10**(4):54-69.

변준형, 박동수, 김광수, 정귀영, 이상필. 2006. 초고온 경량신소재에 대한 한-미-불 과학기술 협력방안 조사단 사업보고서. 과학기술부.

Okamura K, Sato M and Hasegawa Y. 1987. Silicon nitride and silicon oxynitride fibers obtained by the nitridation of polycarbosilane. *Ceram. Int.* **13**(1):55-61.

Takeda M, Saeki A, Sakamoto J, Imai Y and Ichikawa H. 1999. Properties of polycarbosilane-derived silicon carbide fibers with various C/Si compositions. *Compos. Sci. Technol.* **59**(6):787-792.

Yajima S, Hayashi J and Omori M. 1975. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. *Chem. Lett.* **9**:931-934.

Yajima S, Okamura K, Hayashi J and Omori M. 1976. Synthesis of continuous SiC fibers with high strength. *J. Am. Ceram. Soc.* **59**(78):324-327.

Manuscript Received: November 19, 2007
Revision Accepted: December 5, 2007