

초음파 화학적 방법으로 합성된 폴리실란의 물성에 관한 연구

양은옥 · 이종근 · 이성환 · 송영상¹ · 이규환^{*}

한남대학교 화학과, ¹삼성정밀화학 제품개발연구소

(2006. 11. 1. 접수. 2006. 12. 1. 승인)

A study on the properties of polysilanes synthesized by ultrasonic methods

Eun-Ok Yang, Joong-Keun Lee, Sung-Hwan Lee, Young Sang Song¹ and Gyu-Hwan Lee^{*}

Department of Chemistry, Hannam University 133 Ojung-dong, Daeduck-ku, Daejeon 603-791 Korea

¹R&D Center, Samsung Fine Chemicals Co., Ltd. 103-1 Moonji-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-380 KOREA

(Received November 1, 2006; Accepted December 1, 2006)

요 약: 메틸기 또는 페닐기와 같은 유기 치환기를 갖는 폴리실란에 대해 유기염화실란을 출발물질로 하여 금속 나트륨을 이용한 Wurtz 탈염소화 축합반응을 초음파 화학적 합성으로 시도하여 열적 합성방법 결과와 비교하였을 때 보다 높은 수율의 고분자량 폴리실란을 얻었으며 열중량 분석 등의 분석을 통해 우수한 물성을 가지고 있음을 확인하였다. 또한 이들 폴리실란의 광반응성을 조사하여 응용에 대한 가능성도 조사하였다.

Abstract: Polysilanes with organic substituents such as methyl and phenyl were synthesized by Wurtz dechlorination-condensation reactions using ultrasonic from organochlorosilanes. The yields were compared with the results of thermal dechlorination-condensation reactions. Properties such as thermogravimetric analysis and photoreactivity were investigated for the possibility of applications.

Key words: polysilane, ultrasonic, TGA, photolysis

1. 서 론

폴리실란은 규소-규소 결합을 기본 골격으로 하고 유기치환기를 갖는 무기고분자 화합물의 하나로서^{1,2} 규소-규소 결합의 골격 사슬을 따라 상당한 σ 전자의 비편재화가 허용되어 있으며 이로 인해 강한 자외선 흡수 스펙트럼이 나타난다. 폴리실란의 이러한 전자적

특성인 σ - σ^* 전자전이 결과 규소-규소 결합의 약화 및 끊어짐이 발생하게 되어 폴리실란이 광반응에 의한 전자재료로 이용되거나³ 광감전도체 또는 비닐 고분자화반응의 반응개시제로서 활용이 기대되며 최근에는 비선형광학성질에 대해서도 많은 연구가 수행되고 있다.⁴ 또한 이외에도 폴리실란은 세라믹 전구체 등의 목적으로도 활용이 가능하다.⁵

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-7527 Fax : +82-(0)42-629-7469

E-mail: gyuhlee@hannam.ac.kr

폴리실란이 처음으로 알려진 것은 1920년대 Kipping에 의한 폴리디페닐실란의 합성이며 이때의 금속 나트륨을 사용한 Wurtz 탈염소화 반응은 현재까지도 폴리실란의 일반적 제법으로 이용되고 있다.^{6,7} 1949년 선형 폴리실란의 연구가 활발하여 Burkhard가 폴리디메틸실란을 합성하였는데 Kipping의 폴리디페닐실란과 Burkhard의 폴리디메틸실란은 용매에도 녹지 않고 열에도 녹지 않으며 가공이 어려운 높은 결정성의 물질로서 당시에는 충분한 연구가 되지 않았다.⁸ 그 후 60년대와 70년대에 저분자량의 올리고실란과 고리형 폴리실란의 연구가 계속되는 동안 폴리실란의 독특한 전자적 성질이 알려지기 시작하였다. 특히 Kumada에 의해 조사, 연구된 선형 폴리메틸실란들은 강한 자외선 흡수띠를 가지며 이러한 흡수띠는 사슬에서 규소 원자의 수가 증가 할수록 세기가 강해지고 보다 장파장 쪽으로 이동하는 것이 밝혀졌는데 이러한 현상들은 폴리실란의 규소-규소 결합에서 σ 전자들이 비편 재화되어 있음을 보여 주고 있다.

1975년 Yajima는 결정성의 폴리디메틸실란을 고온 고압에서 열적 재배열시켜 폴리카보실란을 얻는 공정을 발표하였는데 폴리카보실란은 폴리디메틸실란과 다르게 용매에 녹고 열을 가해도 녹는 가공성을 가지고 있어 이로부터 탄화규소 섬유, 박막 등의 세라믹제품을 얻을 수 있었다.^{9,10} 그 이후 가용성 폴리실란의 연구가 활발해 졌는데 그 일부를 보면 폴리메틸페닐실란, 폴리디메틸디페닐실란 공중합체, 폴리실라스티렌 등이 있으며 페닐기의 도입으로 메틸기만의 높은 결정성을 깨고 가용성, 열연화성 성질을 부여하는 것으로 보고되고 있다. 근래에는 폴리카보실란과 폴리실란의 구조를 함께 갖는 폴리실라메틸레노실란이 개발되어 새로운 목적의 물질로 발표되었다.¹¹ 이러한 연구결과에 의해 고분자 물성, 특성 등을 더 잘 이해하게 되었으며 새로운 목적으로의 활용과 응용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

강한 세기의 초음파는 여러 종류의 화학반응에 대해서 바람직한 결과를 주며, 특히 금속 표면이 반응에 참여하는 불균일계 화학반응에 대한 증진효과가 큰 것으로 알려져 있고 근래에 폴리실란의 새로운 합성 방법으로 초음파를 이용한 연구가 많이 진행되고 있다.¹³⁻¹⁵ 초음파의 특징은 용매 증기 방울(bubble)의 생성, 팽창, 폭축에 의해 나타나며^{16,17} 반응의 선택성 증가, 반응시간의 감소, 금속 활성의 증가 등의 효과를 주며 특히 불균일 반응에서 금속 표면의 계속적인 세척(sweeping)에 의해 반응 부위의 높은 농도 및 빠른

재생 효과를 준다.¹⁸ 뿐만 아니라, 용매 증기 방울의 붕괴가 일어나는 동안 상당히 높은 온도와 압력이 발생하게 되는데 초음파화학적 핫 스팟(sonochemical hot spot)에 관한 연구에 의하면 반응영역(reaction zone)에서 기체상과 액체상의 실제적인 온도는 각각 약 5000°C와 1600°C로 보고 되었으며 이로 인한 빠른 반응속도를 기대할 수 있다.^{19,20} 일반적으로 초음파를 이용해서 고분자화에 영향을 줄 수 있는 많은 요인들이 있는데 온도와 압력, 액체 상태에서 공동화(cavitation)에 영향을 줄 수 있는 용매의 점도, 표면장력, 증기압 등과 공동현상(cavitation events)의 수를 결정짓는 초음파의 강도가 중요하며 이들의 영향에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.²¹⁻²⁴

본 연구에서는 초음파 화학적 합성방법을 이용해서 결정성을 갖는 폴리실란으로 알려진 폴리디페닐실란과 폴리메틸페닐실란을 합성하고 이때 초음파 반응 시간에 따른 영향을 조사하고 합성된 고분자 물질의 여러 가지 물성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 실험에서 사용한 유기염화실란 화합물을 포함하여, 사용한 시약들은 공기 중의 수분과 반응해서 가수분해 되기 때문에 공기 및 수분을 완전히 차단시킨 실험장치에서 수행하였다. 나트륨, 톨루엔, 에탄올, *n*-헥산 등은 Aldrich Chemical Co. 의 제품을 사용하였고 반응 출발물질인 디염화실란 종류와 사슬 종말기로 사용한 트리메틸염화실란은 미국 Gelest Co. 의 제품을 사용하였다. 반응에 용매로 사용한 톨루엔은 사용하기 전 나트륨 하에서 증류 건조시켰으며, 반응 유리 기기들은 불꽃으로 건조하였고 모든 실험은 질소 대기 하에서 수행하였다.

합성에 쓰인 초음파 발생장치인 Sonifier는 Branson Co.의 Model 450(Ultrasonic energy 20 KHz, Max. power 400Watt; 1/2" Flat horn tip horn tip의 materials)을 사용하였고, 모든 반응물의 첨가는 건아 기전(주)의 Syringe Pump를 사용하였다.

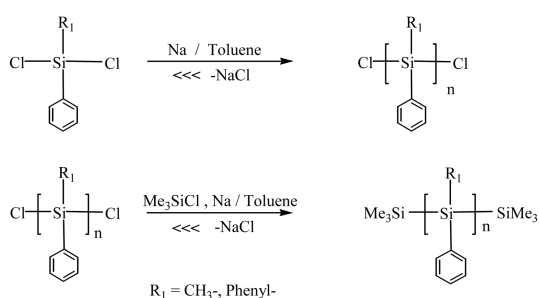
각 반응을 통하여 합성된 폴리실란의 존재유무, 전자적 특성은 Shimadzu UV-3101PC UV-Visible-NIR Scanning Spectrophotometer를 이용해 CHCl_3 를 용매로 하여 측정하였고 반응 완결 후 합성된 고분자 물질의 기능기들은 FT-IR Spectrometer PARAGON 1000PC를 이용해서 톨루엔을 용매로 하여 살펴보았으며 Du-

Pont Instruments 951 Thermogravimetric Analyzer를 이용하여 합성된 고분자 물질의 열적 성질을 알아보았다.

2.2. 실험과정

2.2.1. 폴리실란의 합성

두 개의 유기 치환기를 갖는 폴리실란인 폴리메틸페닐실란 또는 폴리디페닐실란은 다음과 같이 Wurtz 축합반응을 이용하여 디염화실란을 탈염소화 축합 반응시켜 합성하였다.



폴리실란의 합성이 완료되면 사슬의 남아있는 염소기의 활성을 없애기 위해 트리메틸실란을 넣어 초음파반응으로 트리메틸실릴기로 바꿔 주었다.

이 반응과정을 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 환류콘덴서, 질소 기체 유도관을 장치한 50 mL 3구 플라스크를 불꽃 건조하여 질소 대기 하에서 유지시키고 Fig. 1에서와 같이 반응장치를 준비하였다. Sonifier는 horn tip이 반응 플라스크 내 용매에 잠기는 높이로 초음파 발생장치를 설치한 후 반응 플라스크에 톨루엔 10 mL와 나트륨 1g(43.5 mmol)을 넣고 30분 동안 초음파를 조사시켜 나트륨을 분산시켜 주었다. 여기에 메틸페닐디염화실란 3.48 g(18.2 mmol)을 톨루엔 3 mL로 희석하여 syringe pump로 10분 동안 일정속도(0.5 mL/min)로 주입시켜 주었으며, 이 후 1시간 동안 환류조건에서 반응을 완결시켜 주었다. 반

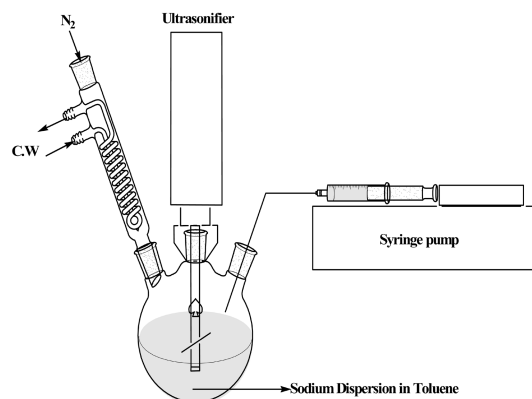


Fig. 1. Experimental Apparatus for Sonochemical Preparation of Polysilanes.

응이 종료된 후에 사슬 종말기 트리메틸클로로실란 1.0 g(9.2 mmol)을 톨루엔 3 mL에 희석시켜 syringe pump를 이용해 10분 동안 주입하고 30분 동안 계속해서 초음파를 조사시키면서 반응시켜 주었다. 반응 생성물에 10 mL의 톨루엔을 넣어 점도를 낮추어 주고 에탄올과 증류수를 이용해 나트륨의 활성을 제거하며 유기 층과 물 층으로 분리시켰다. 이 중 유기층만을 모아 2시간 동안 진공건조(65~70°C/0.6 mmHg)를 시켜 높은 점성을 가진 생성물 폴리메틸페닐실란 2.0 g(91.3%)을 얻었다. 그리고 이것을 다시 톨루엔에 녹이고 *n*-헥산에 대한 용해도 차이를 이용해서 저분자량과 고분자량 폴리실란으로 분리시키고 용매를 제거한 후 2시간 동안 진공건조를 시켰다. 폴리메틸페닐실란의 저분자량 중합체 0.8 g(36.5%)과 고분자량 중합체 0.9 g(41.1%)를 얻었으며 자외선-가시선 흡수 분광기를 이용해서 폴리실란의 존재 유무를 확인하였으며 TGA와 IR을 통해서 기능기와 열적 특성을 확인하였다.

이와 같은 방법으로 여러 시간 동안 초음파의 조사 시간을 변화시키며 폴리실란 합성에 관한 실험을 하였으며 그 결과가 Table 1에 정리되어 있다. 또한 반

Table 1. Preparation of Poyl(methylphenyl)silanes by Sonochemical Method

No.	Reaction Time (hr)	Polymer Yield (%)	Low M.W. Polymer*			High M.W. Polymer*		
			Yield (%)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} ($\times 10^{-3}$)	Yield (%)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} ($\times 10^{-3}$)
1	1	91.3	37	329	3.0	41	338	7.5
2	3	91.3	55	330	1.6	28	336	9.0
3	4	91.3	37	330	3.6	41	337	9.9
4	5	95.9	46	332	4.4	50	337	10.7

* M_w by GPC : $\sim 2 \times 10^3$ for Low M.W. Polymer, $\sim 3 \times 10^6$ for High M.W. Polymer

Table 2. Preparation of Poyl(diphenyl)silanes by Sonochemical Method

No.	Reaction Time (hr)	Polymer Yield (%)	Low M.W. Polymer*			High M.W. Polymer*		
			Yield (%)	λ_{max} (nm)	λ_{max} ($\times 10^{-3}$)	Yield (%)	λ_{max} (nm)	λ_{max} ($\times 10^{-3}$)
1	1	60.3	33	256	5.2	22	283	**
2	2	93.1	50	257	6.7	37	287	2.6
3	3	95.5	55	259	6.2	37	286	3.4
4	4	99.5	68	260	4.6	26	286	2.9
5	5	99.5	85	259	6.0	9	283	**

* M_w by GPC : $\sim 2 \times 10^3$ for Low M.W. Polymer, $\sim 3 \times 10^6$ for High M.W. Polymer

**shoulder peak

응물로 디페닐실란을 사용하여 마찬가지로 방법으로 폴리디페닐실란을 합성하였으며 그 결과가 Table 2에 정리되어 있다.

3. 결과 및 고찰

지금까지의 일반적인 폴리실란 제조 방법은 디알킬 디염화실란을 환류 톨루엔 하에서 용융 금속 나트륨과 반응시키는 Wurtz 축합반응인 열적합성 방법이었다. 이 방법은 불균일 반응 특성상의 장점에 불구하고 재현성이 비교적 낮고 수득률이 낮으며, 또한 생성물인 폴리실란을 저분자량과 고분자량 성분의 혼합물로 주는 것으로 알려져 폴리실란의 활용을 높이는 데 어려움이 많았다. 대부분 고분자량 중합체의 수득률은 50% 이하이며 많은 경우에 있어서 수득률은 이보다 훨씬 낮다. 폴리실란의 물리적 성질들은 규소의 유기 치환기들에 많이 의존하는데 몇 가지 폴리실란의 물성을 Table 3에 나타내었다.^{25,26} 그러나 상업적인 용도로 활용하기 위해서는 이의 합성과정 중 폴리실란의

치환기 구조를 조절할 수 있어야 물질의 특성을 최대한 살릴 수 있을 것으로 기대되며, 높은 재현성과 높은 고분자량 중합체 수득률 등이 얻어져야 한다.

본 연구에서 폴리메틸페닐실란의 경우 고분자량 중합체는 딱딱한 덩어리 혹은 분말형태로 얻을 수 있었는데 초음파 조사시간이 짧은 물질은 거의 딱딱하게 굳은 반투명 상태인 반면 초음파 조사시간이 길어질수록 투명한 형태를 띠고 있었다. 고분자량 중합체는 딱딱한 덩어리 혹은 분말형태로 얻을 수 있었는데 초음파 조사시간이 길어짐에 따라 오일형태 혼합정도가 줄어들었으며 색깔도 더 하얗게 됨을 관찰 할 수 있었다. 수득률에 있어서도 초음파 조사시간이 가장 길었던 5시간 반응에서의 고분자량 중합체 수득률이 가장 높다는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 여러 결과의 경향성과 수득률을 살펴볼 때 초음파 조사시간이 5시간이었던 반응이 폴리메틸페닐실란을 합성하는데 보다 좋은 조건이었다고 생각할 수 있었다.

폴리디페닐실란의 경우에는 초음파를 조사시킨 시간이 증가함에 따라 총 수득률도 증가하는 경향성을 확인할 수 있었다. 그러나 *n*-헥산과 톨루엔의 용해도 차이를 이용해 고분자량 중합체와 저분자량 중합체로 분리한 후에는 저분자량 중합체는 점성이 있는 투명한 오일로, 고분자량 중합체는 하얀색 고체로 얻어졌고 건조 후 분말형태로 존재했다. 생성물의 고분자량과 저분자량 중합체의 수득률을 비교해보면 반응 시간이 길어질수록 고분자량 중합체의 수득률이 증가하다 감소하는 결과를 볼 수 있었으며 반응시간이 2시간이었을 때 가장 좋은 고분자량 중합체 수득률을 얻을 수 있는 조건임을 확인할 수 있었다. 2시간 이후에 고분자량 중합체의 수율이 감소는 반응을 위한 초음파 조사가 오히려 형성된 중합체의 결합을 끊어놓는 원인으로 작용함을 예상할 수 있었다.

폴리실란은 자외선 영역(300 nm~400 nm)에서 강한

Table 3. Some properties of polysilanes (R^1R^2Si)_n*

R ¹	R ²	Yeild (%)	M_w **	λ_{max} (nm)
Me	<i>n</i> -Pr	32	640,000	306
Me	<i>n</i> -Bu	34	110,000	304
Me	<i>n</i> -Hex	11	520,000	306
Me	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	9	480,000	309
Me	PhC ₂ H ₄	35	290,000	303
Me	Cy-Hex	25	800,000	326
Me	Ph	55	190,000	335
Me	<i>p</i> -Tol	25	75,000	337
Me	<i>p</i> -Biphen	40	80,000	352
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	12	1,800,000	314
<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Hex	9	2,500,000	316

*from reference 25

**determined by GPC

전자전이적 흡수띠를 보이는데 몇 가지 폴리실란의 흡수분광에 관한 내용이 Table 3에 함께 정리되어 있다. 폴리실란에서 일어나는 전자전이는 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 형태이며 사슬의 규소 원자 사이에서 σ -전자들의 광범위한 비편재화의 결과로 나타나며 최대 흡수값은 유기치환체에 의존한다. 예로서 순수 폴리디알킬실란 흡광은 300 nm 부근에서 나타난다. 그러나 입체 방해 그룹을 포함한 경우 보다 장파장으로 최대흡광도가 이동한다. 아릴기가 직접 붙은 실란은 발색단 이동이 나타나게 되며 그 예로 폴리페닐메틸실란은 340 nm에서 최대흡광도를 가지며 가장 긴 최대흡광 파장은 폴리디아릴실란으로서 395 nm이다. 이와 같이 치환기의 전자적 성질과 입체적 효과는 폴리실란의 흡수띠에 영향을 미치며 또한 아릴 치환기는 σ 와 π 상의 혼합에 의해 전자적 흡수띠에 영향을 줄 수 있다고도 하였다. 본 연구에서 폴리디페닐실란의 흡수띠는 페닐기에 의한 흡수띠가 강하게 나타나는 250~280 nm 영역에

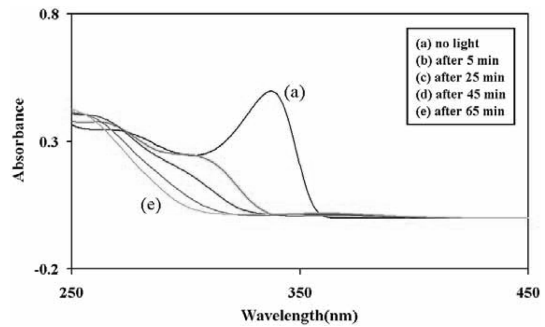


Fig. 2. Photochemical changes of High M.W. poly (methylphenyl)silanes.

서 비교적 약한 어깨띠로 관찰되었다. 저분자량 중합체는 λ_{max} 값이 258 nm 부근에서 관측되었고 몰흡광계수는 반응 시간에 따라 약간의 차이를 보였다. 고분자량 중합체는 저분자량 중합체에 비해 λ_{max} 값이 조금 큰 286 nm 부근에서 관찰되었으며 몰흡광계수(ϵ)는 2~7×

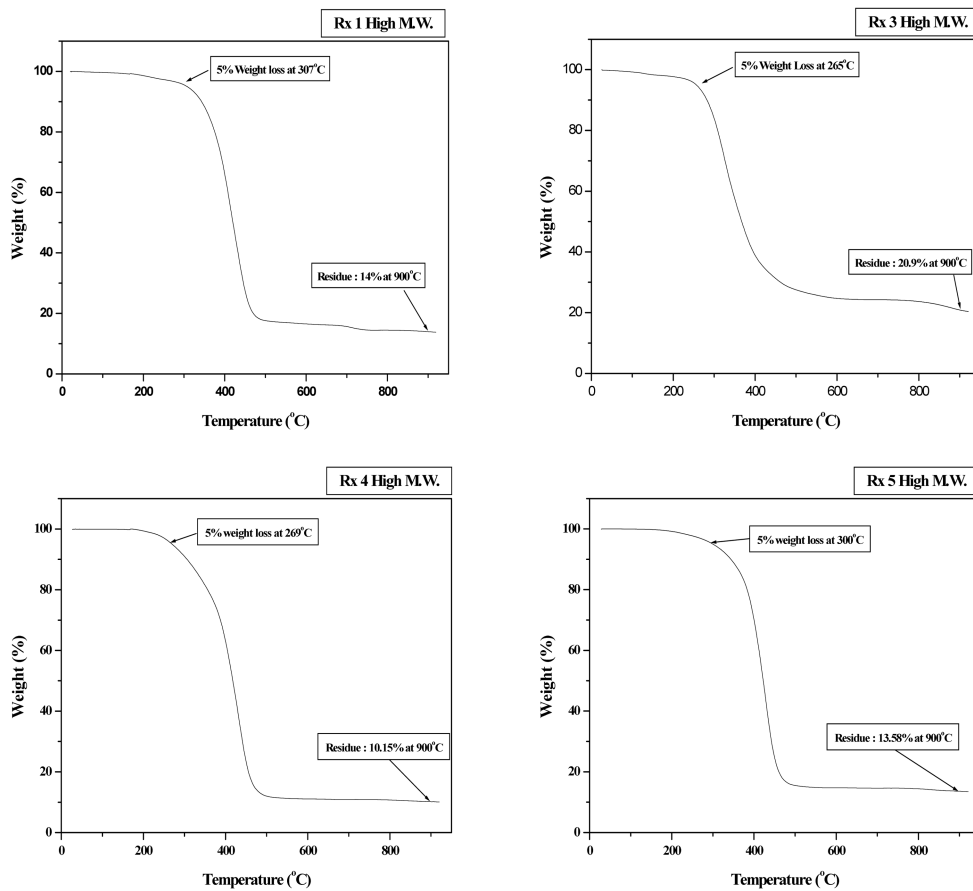


Fig. 3. TGA Thermograms of High Molecular Weight Poly(methylphenyl)silanes (N_2 , 10°C/min).

10³ 정도의 값으로 큰 차이를 보이진 않았다. 폴리메틸페닐실란의 경우에는 저분자량 중합체의 λ_{max} 값이 330 nm에서 관측되었고 그에 반해 고분자량 중합체는 저분자량 중합체 보다 약 10 nm 정도가 높은 λ_{max} 값이 337 nm인 곳에서 관찰되었다. 고분자량 중합체의 몰흡광계수 값은 저분자량 중합체의 몰흡광계수 값 보다 약 2배~4배 정도 크게 나타났으며 각 초음파 조사시간에 따른 변화를 살펴보면 공통적으로 초음파 조사시간이 길어짐에 따라 값이 증가함을 관찰할 수 있었다.

폴리실란이 빛에 민감한 성질을 가지고 있음은 이미 이론적으로 밝혀져 있었기 때문에 실험 과정 중에서도 빛에 약한 성질을 고려해 빛을 차단하였다. 그런데 합성된 고분자 물질을 보관하던 중 자외선-가시선 흡수 스펙트럼에 변화가 발생하였기에 그 원인으로서는 빛의 영향을 조사하기 위해 빛에 노출되기 전과 후의 고분자량의 분해 정도를 좀더 정량적으로 살펴보기 위한 빛 반응 실험을 자외선-가시선 흡수 분광기를 사용하여 조사하였다. 빛 반응 조건은 상온에서 햇빛을 쬐어주었으며 이때 비교 측정한 시료의 농도는 동일

했다. 대표적인 예로 초음파 조사 1시간 반응물인 고분자량 중합체의 시간에 따른 변화를 살펴보면 Fig. 2와 같다.

빛 반응 전 $\lambda_{max} = 338 \text{ m}$ 에서 흡수띠를 주던 고분자량 중합체는 햇빛과 반응한 처음 5분 동안에 모두 반응하여 흡수띠가 완전히 사라졌다. 그리고 점차 시간이 지남에 따라 흡수 파장의 범위도 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 나머지 합성된 고분자량 중합체들도 빛에 의해 분해되는 것을 관찰할 수 있었으며 광분해반응 전과 광분해반응 1시간 후의 변화를 자외선-가시선 흡수 분광기를 이용해 확인해 보았다. 저분자량 중합체도 고분자량 중합체와 마찬가지로 생성물에 의한 흡수띠를 보여 고분자량 중합체와 동일한 조건으로 상온에서 햇빛과 반응시켜 광분해를 살펴본 결과 고분자량과 같은 결과를 보였다.

고분자량 중합체와 저분자량 중합체의 흡수곡선의 모양은 다르지만 빛과의 반응에 의해 생성되었던 고분자 물질이 사라짐을 관찰 할 수 있다. 이렇게 빛과의 반응 후 고분자 물질의 흡수곡선이 사라진 것은

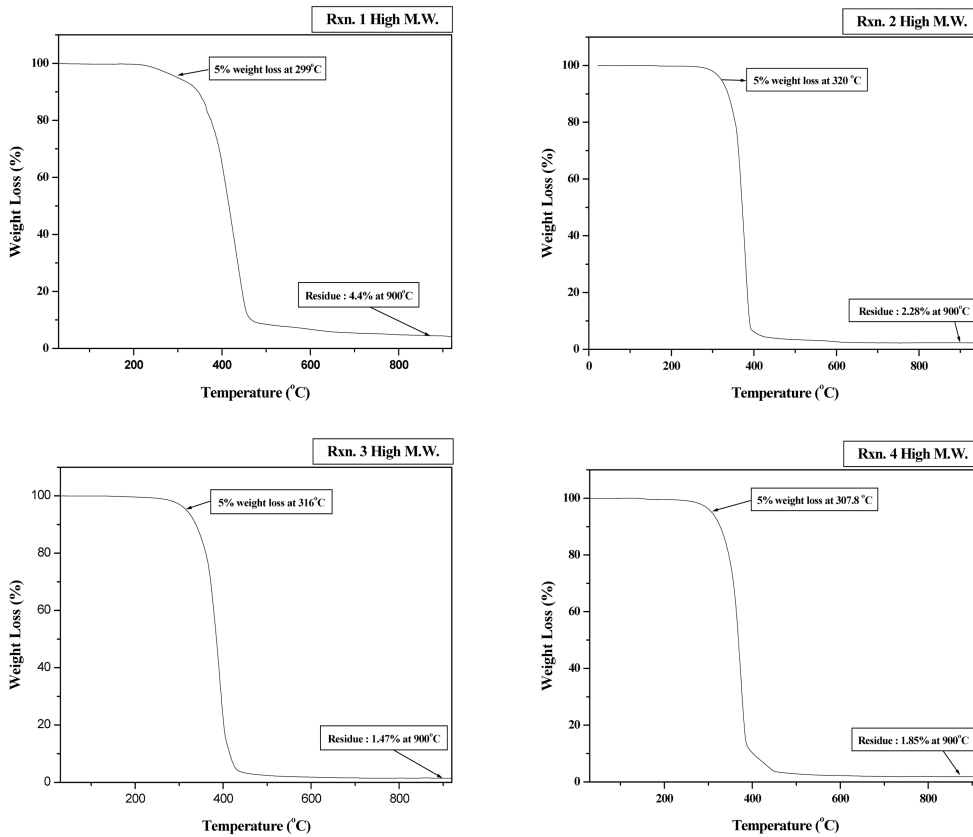
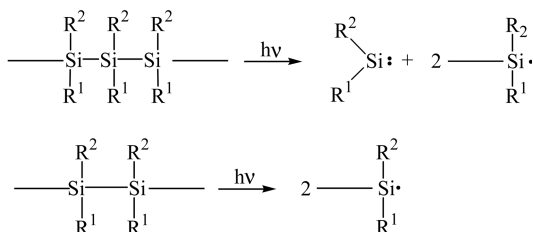
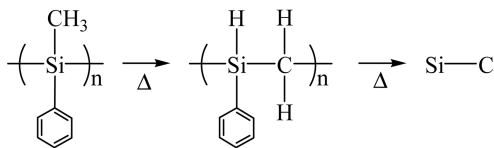


Fig. 4. TGA Thermograms of High Molecular Weight Poly(diphenyl)silanes (N₂, 10°C/min).

합성된 폴리실란이 빛에 의해 분해되었기 때문이며 아래와 같은 분해 과정을 거쳐 여러 가지 저분자량의 생성물을 형성하는 것으로 보인다.



합성한 여러 폴리메틸페닐실란의 열중량 분석 실험 (TGA, N₂ 대기하, 10°C/min, 최대 온도 900°C) 결과를 보면 Fig. 3에서와 같이 300°C 부근에서 분해가 시작되어 400~450°C 부근까지 빠르게 분해가 진행되다가 약 10% 정도의 검은색 잔여물을 남기는 것을 볼 수 있었다. 이것은 열분해 과정에 있어서 메틸기에 의한 재배열로 폴리카보실란이 생성된 결과 열분해 후 Si-C가 남게 된 것이라 생각되었다.



반면에 여러 폴리디페닐실란의 열중량 분석 실험 결과를 보면 Fig. 4에서와 같이 300°C 부근에서부터 열분해가 시작되어 400°C 부근까지 빠르게 분해하며 그 이후 거의 잔류물이 남지 않는 전형적인 폴리실란의 열분해 과정을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구 실험을 통해서 간단한 유기 치환기 때문에 가용성의 성질을 갖기 어려운 폴리실란의 고분자량 중합체를, 초음파 화학적 방법을 사용하여 유기용매인 톨루엔 속에 분산시킨 금속 나트륨에 의한 Wurtz 축합 탈염소화 반응을 통해 합성하였으며, 합성에 대한 반응 조건 등을 조사, 검토하였다. 초음파 화학적 방법에 의해 불균일 반응계의 금속 나트륨 표면이 항상 활성화된 상태로 유지되는 반응 조건의 변화로 가용성 생성물인 고분자량의 폴리실란의 수득률이 변화됨을 알 수 있었으며 또한 시간에 따른 폴리실란의 반응성을 고찰할 수 있었고 폴리실란의 반응 조건을 확

립할 수 있었다. 앞으로 초음파를 이용한 반응 온도에 따른 수득률에 대한 연구와 실험의 보다 높은 재현성을 위한 반복실험의 필요성, 고분자 중합체의 보다 정확한 중합도 확인을 위해 GPC를 이용한 분자량 측정 실험이 필요할 것이다. TGA 잔류물의 XRD 분석을 통한 Si-C 형성 확인, 폴리디페닐실란의 응용성 조사가 앞으로 연구해 볼 가치가 있다고 본다. 그리고 고분자량 폴리실란의 빛에 대한 성질에 대해 깊이 있는 연구가 필요하다.

감사의 글

본 저자 중 일부는 제2단계 BK 사업에 의뢰 지원을 받았으며 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim, H. K. and Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3321 (1988).
2. Matyjaszewski, K., Greszta, D. Jeffrey, S. H. and Kim, H. K. *Macromolecules*, **28**, 59 (1995).
3. Kani, R., Nakano, Y., Yoshida, H., Mikoshiba, S. and Hayase, S. *J. Polymer Sci.: Part A. Polym. Chem.*, **35**, 2355 (1997).
4. Miller, R. D., Thomson, D., Sooriyakumaran, R. and Fickes, G. N. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, **29**, 813 (1991).
5. Suzanne, M., Bushnell, W. and Michael, J. M., John, H. S. *Polymer*, **37**, 2067 (1996).
6. Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.*, **125**, 2291 (1924).
7. Robert, E. B., Cragg, R. H., Richard, G. J. and Anthony, C. S. *Nature*, **353**, 26 (1991).
8. Yajima, S., Hayashi, J. and Omori, M. *Chem. Lett.*, **931** (1975).
9. Mazdiyasi, K. S., West, R. and David, L. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 504 (1978).
10. Trujillo, R. E. *J. Organomet. Chem.*, **198**, C27 (1980).
11. Jung, I. N., Lee, G. H., Suk, M. Y. and Yeon, S. H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 706 (1991).
12. Jang, S. H., Park, C. K., Song, Y. S. and Lee, G. H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 443 (1996).
13. Christian, P., Souza, B., Jayne, C., Claude, D. and Luche, J. L. *J. Org. Chem.*, **50**, 5761 (1985).
14. Miethchen, R. *Ultrasonics*, **30**, 173 (1992).

15. Mason, T. J. *Ultrasonics*, **24**, 245 (1986).
16. Price, G. J., Norris, D. J. and West, P. J. *Macromolecules*, **25**, 6447 (1993).
17. Boudjouk, P. J. *Chem. Ed.*, **63**, 427 (1986).
18. Price, G. J. *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.*, 1209 (1992).
19. Suslick, K. S., Hammerton, D. A. and Raymond, E. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5642 (1986).
20. Didenko, Y. T., Nastich, D. N., Pugach, S. P., Polovinka, Y. A. and Kvochka, V. I. *Ultrasonics*, **32**, 71 (1994).
21. Worsley, D. and Mills, A. *Ultrasonics*, **30**, 333 (1992).
22. Lorimer, J. P., Mason, T. J. and Fiddy, K. *Ultrasonics*, **29**, 338 (1991).
23. Akulichev, V. A. *Ultrasonics*, **24**, 8 (1986).
24. Mak, K. and Gauthier, J. *Ultrasonics*, **31**, 245 (1993).
25. West, R. and Maxka, J. "Inorganic and organometallic polymers", chap 2, ACS Symposium series 360, ACS, (1988).
26. Mark, J. E., Allcock, H. R. and West, R. "Inorganic polymers", Chap. 5, Prentice-Hall Inc. (1992).

K C I