

무기고분자

金 炳 惠*

1. 서 론

어떤 구조단위가 공유성의 화학결합에 의해 되풀이되어 연결된 화합물을 고분자라 하면 규산염광물, 인산염, 무기유리, 다이어몬드, 흑연, 질화붕소, 염화포스포니트릴, 유기규소고분자, 유기금속화합물, 그외의 천연 및 합성 무기화합물등 상당수의 무기화합물이 고분자의 범주에 속한다. 무기고분자에 관심이 깊어진 것은 단지 상술한 시야의 확장에 의한 것만이 아니다. 공업기술에 있어서의 최근의 눈부신 발전에 따라 재료의 성능에 대한 요구도 가혹하여졌기 때문이다. 고분자재료에 대해서도 종래의 유기고분자에서는 내열성, 화학저항성, 기계적강도, 그 외의 여러 면에서 한도가 있었다. 특히, 최근에는 환경적인 문제도 무시할 수 없게되어 더욱 heavy duty 한 재료를 무기고분자에 구하는 경향이 자주 나타나게 되었다. 이들의 발달도 예를 들면 규산염의 결정이나 유리에서 볼 수 있는 우수한 내열성과 화학저항이 규소-산소결합으로 된 무기고분자골격의 특성에 의하는 것이라는 지견에 기초를 두고 있다고 할 수 있다. 이와 같이 각종 물성을 그 물질의 구조와 관련시켜 생각하고, 여기에 합성화학의 수단을 병행시켜 응용면의 확장과 새로운 재료의 개발을 지향하는 것이 중요한 과제의 하나가 되었다. 즉, 기본적으로는 재료과학의 입장에서 연구를 진행하는 것이 가장 유효한 방법의 하나라고 할 수 있다. 이와 같은 사정속에서 유기규소화합물인 실리콘수지가 개발된 것은 그후의 재료개발에 큰 희망을 던져주었다. 그러나, 극소수의 예를 제외하고는 공업적인 생산과 실용에 견디는 재료는 아직도 매우 부족한 것이 현실이다. 이하,

각종 무기화합물, 합성수단에 의해 얻어지는 것도 포함하여 무기고분자의 범주에 들어가는 화합물을 구성원소의 종류, 조합, 고체구조 등에 기초를 두어 소개하고자 한다.

2. 분 류

무기고분자를 계통적으로 분류하는 표준은 없으나 고분자골격을 구성하는 원소의 종류, 조합, 결합의 형식 및 골격이나 측쇄에의 유기원자단 도입등 일반적 분류에 따라 1) 동핵고분자, 2) 이핵고분자, 3) 배위고분자, 4) 무기고분자의 유기유도체등으로 나눌 수 있다. 이하 이들 각 고분자의 예를 들어 설명한다.

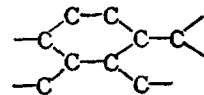
3. 동핵고분자(Homonuclear Polymers)

같은 종류의 원소가 직접결합(catenation)하여 생긴 -A-A-A-A-과 같은 골격구조를 갖는 고분자를 가르킨다. 그 예를 보면 그림 1과 같다.

1 차원 고분자



2 차원 고분자



3 차원 고분자

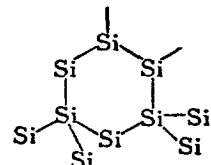


그림 1. 동핵고분자의 예

3.1 단체고분자(Simple Polymers)

Ⅲ B족 원소중에서는 붕소가 동핵고분자를 생

*고대 이공대 재료공학과

성하는 성질을 갖고 있다. 단체붕소는 그 조제 조건에 따라 여러 성상의 것이 된다. 산화붕소 (B_2O_3)를 Mg 로 환원하면 단체붕소가 생성되나, 그 약 98 %는 비정질의 흑분말로 매우 반응성이 크다. 탄탈이나 텅스텐의 filament에 전류를 통해 가열하고 여기에 BBr_3 과 수소의 혼합기체를 흘리면 붕소가 생성한다¹. filament의 온도에 따라 생성물의 성상이 다른 붕소가 생성된다. 1962년경에 미국에서 boron filament라 불리는 재료가 개발되어 항공기나 우주연구의 복합재료에 사용되고 있다. 이것은 고순도의 붕소를 섬유상으로 생성시킨 것으로 제조법으로는

- a) Diborane의 열분해, $B_2H_6 \rightarrow 2B + 3H_2$
- b) 할로젠화붕소의 환원, $2BCl_3 + H_2 \rightarrow 2B + 6HCl$
- c) 유기붕소화합물의 열분해

등이 생각되어 지고있다. 비정질 붕소를 제조하는 온도를 조절할 필요가 있으며 복합재료의 섬유강화재로서 장래 발전이 기대되는 재료이다. 탄소족의 C, Si, Ge, Sn 원소는 SP^3 혼성에 의해 배위수 4로 정사면체적으로 원자가 배열한 다이아몬드형의 구조를 취할 수 있다. 탄소동소체 중 실온에서 안정형인 graphite는 거의 전부 합성에 의해 공업재료가 생산되고 있다. 공업재료로서 흥미있는 carbon 재료를 보면, 먼저 아크릴로 니트릴계나 피트계로 미리 섬유상으로 한 원소를 엄밀한 온도조절하에 열분해하므로써 얻어지는 탄소섬유는 열처리과정에서 2,000°C 이상의 graphite화를 하기 때문에 내열성과 내식성이 우수할 뿐만 아니라 전기 및 열의 도체이기도 하여 앞으로 더욱 용도가 넓어질 것이 예상된다. 페놀수지등의 열경화성 수지를 특별한 방법으로 탄화하면 유리상탄소(glassy carbon)가 얻어진다. 미소한 graphite 층이 C-C결합에 의해 불규칙하게 3차원적으로 연결한 구조를 갖는다고 한다². 전극재료나 고순도의 알칼리할로젠화물결정과 금속결정을 제조하기 위한 도가니재료등에 응용되고 있다. Si, Ge 및 Sn의 단체(單體)는 진성 반도체(intrinsic semiconductor)의 성질을 나타낸다. Si 및 Ge는 적당한 불순물(V족 또는 III족 원소)을 고용시키므로써 N형 및 P형 불순물반도체(impurity or extrinsic semiconductor)로

서 널리 실용되고 있다. Sn은 실온에서는 금속결합으로 된 백색주석(white tin)이라는 β -Sn으로 존재하나 13.2°C를 전이점으로 그 이하의 온도에서는 회색주석(grey tin)인 α -Sn이 안정형이다. chalcogen의 S, Se, Te은 직접결합에 의해 쇠상구조의 동핵고분자를 만들기 쉬우며, 특히 S은 그 경향이 강하여 S-S σ 결합에 의해 생기는 고분자 S_x 의 x 가 10^6 까지 달한다고 알려져 있다³. 사방정계(orthorhombic)인 S_8 는 실온에서 가장 안정한 동소체로, S 원자 8개가 연결되어 그림 2에 나타낸 것과 같은 환상구조(puckered ring-structure)를 갖는 S_8 분자로 되어

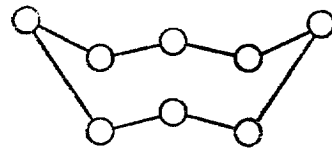


그림 2. S_8 환상구조

있다. S_8 가 95.5°C에서 전이되어 생기는 S_8 는 단사정계(monoclinic)로 역시 S_8 분자로 되어 있다. Se의 동소체중에서 금속셀렌이라 불리는 흑회색고체는 Se-Se 결합으로 된 쇠상구조를 갖는 육방정계의 결정이며, 녹는 점이 217°C로 반도체성을 나타낸다⁴. Te도 Se와 같은 구조와 성질을 갖으며⁵, Se와 Te은 모든 비율로 균일하게 혼합하여 Te-Te 쇠와 Se-Se 쇠가 혼존하는 외에 Se-Te결합도 형성되어 일종의 쇠상 공중합체로 볼 수 있는 고분자를 만든다.

3.2 단체이외의 고분자

單體이외의 고분자중 붕소족의 고분자에는 B_2Cl_4 의 불균등화반응(disproportionation reaction)에 의해 생성되는 B-B결합을 갖는 2량체(dimer)로 볼 수 있는 B_2X 형의 할로젠화물인 B_4Cl_4 , B_8Cl_8 ⁶ 및 최근 흥미있는 물질로서 주목받고 있는 $B_{10}H_{14}$ 의 조성을 갖는 decaborane을 중심으로 하는 일군의 수소화붕소화합물이 있다. decaborane은 B-B결합을 갖고 있으며 그 골격구조를 그림 3에 나타냈다. 이분자는 Lewis 염

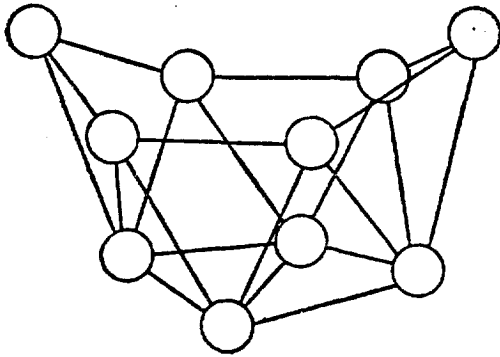


그림 3. decaborane의 분소골격

기와 반응하는 2관능성의 기(基)로 생각할 수 있다. 이 성질을 이용하여 P-O-P나 P-N-P 결합등과 연결시키므로써 매우 안정한 고분자를 합성할 수 있다고 기대된다. decaborane에 몇개의 탄소원자를 함유하는 carborane과 함께 응용 개발의 연구가 행하여지고 있다^{7,8}.

graphite의 층간에 원자 또는 원자단이 들어가 결합한 graphite화 화합물(graphitic compounds)중에는 C_8K , $C_{18}K$ 외에 $C_{60}K$ 조성까지의 각종 상⁹ 및 C_8Br , $(C_4F)_n$, $(CF)_n$ 조성의 화합물이 알려져 있다. 그림 4에 $(CF)_n$ 의 구조를

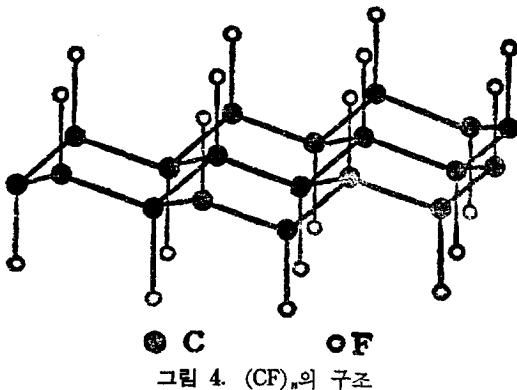


그림 4. $(CF)_n$ 의 구조

실었다. 그림에서 보듯이 본래의 graphite성질과는 달리 전기전도성이 없어진다. $(CF)_n$ 은 산이나 염기에 침식되지 않으며 고체 윤활제로서의 용도도 기대되고 있다.

쇄상의 C-C결합을 골격으로 하는 고분자가 유기고분자의 주요한 부분을 점유하고 있으며

이중 가장 단순한 것은 polyethylene이나, 이것과 대응하는 규소의 동핵고분자가 polysilane이라고 불리는 것으로 Si_nH_{2n+2} 또는 분자량이 큰 경우에는 $(SiH_2)_n$ 의 일반식으로 나타낸다. 합성법은 도가니에 금속 마그네슘편과 규소분말의 혼합물을 넣어 석영반응관중에 놓고 알콘분위기 중에서 $650\sim 700^\circ C$ 로 3시간 가열하면 Mg_2Si 가 얻어진다¹⁰. 여기에 염산을 작용시키면 silane이 생성한다. $Mg_2Si + 4HCl \rightarrow SiH_4 + 2MgCl_2$ 이때 실제로는 SiH_4 뿐만 아니라 SiH_4 40%, Si_2H_6 30%, Si_3H_8 15%, Si_4H_{10} 10% 및 이들보다 고분자량의 silane 5% 비율의 혼합물이 생성한다¹¹. Si_nH_{2n+2} 에 대응하는 게르마늄의 화합물 즉, germane의 계열은 Mg_2Ge 와 HCl의 반응에 의해 생성되며 GeH_4 , Ge_2H_6 , Ge_3H_8 등의 혼합물이 얻어진다¹².

$1,000^\circ C$ 로 가열한 석영관중에 NH_3 를 통과시키면 imine radical이 생성하며 이것을 액체질소로 trap하면 $(NH)_n$ 의 조성을 갖는 청색고체가 얻어진다¹³. 이 고체는 상자성(paramagnetism)을 나타내며 $-125^\circ C$ 에 전이점이 있으며, 이보다 고온이 되면 백색의 ammonium azide (NH_4N_3)로 된다¹⁴.

4. 이핵고분자(Heteronuclear Polymers)

다른 종류의 원소가 교대결합(alternation)하여 생기는 -A-B-A-B-와 같은 골격구조를 갖는 고분자를 말하며 그림 5에 그 예를 나타냈다.

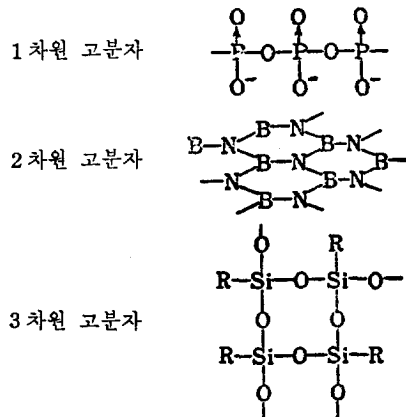
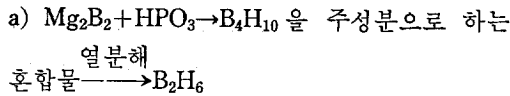


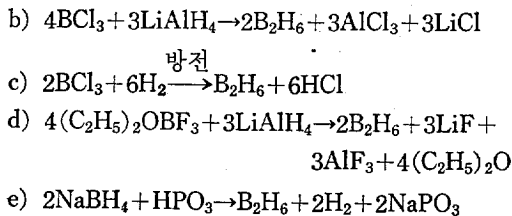
그림 5. 이핵고분자의 예

4.1 수소를 함유하는 고분자

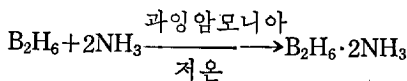
II 족 및 III 족 원소 중 Be, Mg, B, Al, Ga, In 등은 전자부족형 (electron deficient)의 수소화물고분자를 형성한다. 그러나 이들중에서 수소화물고분자를 제외하고는 매우 반응성이 커, 불안정하기 때문에 현재로는 곧 실용화 가능한 물질이라고 생각되지 않는다. 붕소는 3개의 공유 원자가를 갖으므로 수소화물로서 BH_3 의 화학식을 갖는 분자가 존재할 것으로 생각되나 실제로는 유리된 분자로서의 BH_3 는 존재하지 않는다. 단, "borine radical"로서의 BH_3 형은 BH_3CO 나 $BH_3N(CH_3)_3$ 와 같은 화합물중에 존재한다. 수소화물고분자중에서 분자량이 가장 작은 것은 B-H-B 결합을 하고있는 diborane (B_2H_6)이다. 반자성 (反磁性)을 나타내는 diborane은 처음에는 a)의 반응에 의해 얻어졌으나,



현재는 다음과 같은 각종 반응에 의해 만들어질 수 있다.



diborane은 실온에서는 기체 (끓는점 $-92^\circ C$)이며 매우 유독하다. diborane과 암모니아를 반응시키면



에 의해 부가화합물의 디보란 2 암모니아화물 (diammoniate of diborane)이 생긴다. 상기 반응을 고온에서 행하면 질화붕소 (boron nitride) (BN)_n을 생성한다. 또 상기 반응에서 생성한 부가화합물을 $200^\circ C$ 로 가열하면 $B_2N_3H_6$ 의 조성을 갖는 borazole이 생성한다. 질화붕소나 borazole은 재료과학적으로 또 합성화학적으로도 중요한 물질이다.

4.2 탄소를 함유하는 고분자

붕소 또는 산화붕소 (B_2O_3)와 탄소 (예 : cokes)를 전기로중에서 $2,500^\circ C$ 로 가열하면 B_4C (또는 $B_{12}C_3$)의 조성을 갖는 흑색 결정의 탄소붕소 (boron carbide)가 얻어진다. B_4C 는 비중 2.52, 녹는점 $2,450^\circ C$ 로 매우 견고하며 화학저항성도 우수하여 질산에 견디며, $1,000^\circ C$ 에서도 산소나 염소에 의해 침식되는 속도가 상당히 작다. 실온에서 graphite의 1/100 정도의 전기전도도를 갖으나, $500^\circ C$ 가 되면 1/10 정도까지 증대한다. 연마제, 중성자흡수용 재료로서 이용된다. 탄화규소 (silicon carbide) SiC 는 carborundum이라는 이름으로 잘 알려져 있는 매우 견고한 고체로, 연마제의 지립 (砥粒, grinding stone)으로 널리 사용되며, 고온용의 저항발열체로도 이용되고 있는 재료이다. 화학저항성도 우수하고 각종 화학시약에 대해서도 상당한 고온까지 견딘다. 탄화규소는 그림 6과 같이 zinc blende structure의 층과 wurtzite structure의 층 2종류가 적층하는 형식에 따라 많은 다형 (polymorphism)이 나타난다. 그 예를 표 1에 실었다.

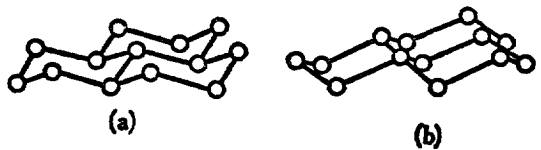


그림 6. (a) 선아연광형의 층 (zinc blende structure)
(b) Wurtz 광형의 층 (wurtzite structure)

표 1. SiC의 다형

형	적층형식
SiC-I	a a a b b
SiC-II	a a a b b b
SiC-III	a a b b

SiC-III의 단면도는 그림 7과 같다.

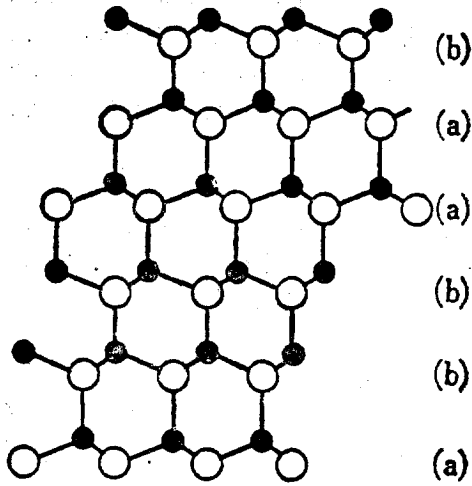
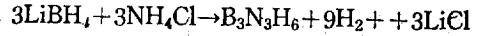


그림 7. SiC-III의 단면도

4.3 질소를 함유하는 고분자

무기고분자중에는 그 골격구조가 B-N결합, C-N결합, P-N결합 또는 S-N결합등으로부터 된 것들이 존재한다. 특히 이들은 유기원자단을 도입하여 무기와 유기계의 경계적인 화합물인 무기고분자의 유기유도체를 합성하기 위한 출발물질로서 매우 유용하다. 따라서, 실용면으로 부터의 요구에도 자극되어 많은 연구의 대상이 되고 있다.

제 2주기에서 탄소를 중심으로 양측의 III B족 및 VB족에 있는 붕소와 질소는 공유성의 B-N결합을 만든다. 각각 3배위상태로 형성하는 >B-N< 형의 결합단위는 올레핀의 >C=C< 결합단위와 등전자적(isoelectronic)이다. 따라서 >B-N< 도 B-N결합을 포함하는 고분자의 단량체(monomer)가 될 것이라 기대되어 연구가 행하여 지게 되었다. 3배위의 >B-N< 결합에는 π 성이 인정되고 결합에너지가 큰 것도 고려되어 C-C결합을 주체로 하는 유기고분자보다 우수한 내열성을 기대하는 연구가 많다. 무기고분자화학에서 중요한 borazole은 4.1에서 설명한 $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ 를 가열하면 얻어지며 다음의 반응에 의해서도 얻어진다.



borazole은 전자선회절결과 벤젠과 비슷한 다음과 같은 공명구조로 나타낼 수 있다.

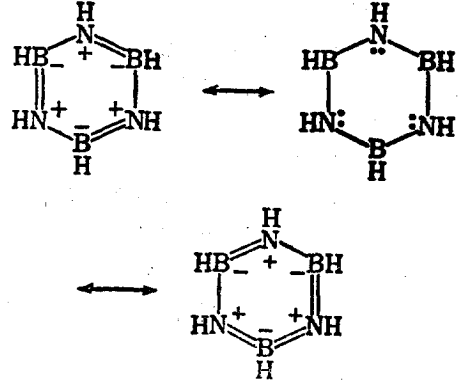


그림 8. borazole의 공명구조

borazole의 발견은 붕소와 질소의 교대결합에 의해 B-N결합으로 된 골격형성의 가능성을 보여주었다. B-N결합만으로 된 고분자인 질화붕소(boron nitride) $(\text{BN})_n$ 은 Stock¹⁵등에 의해 $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ 를 400°C에서 열분해하므로써 합성되었다. 이외에도 여러 합성방법이 알려져 있다¹⁶⁻²⁰. $(\text{BN})_n$ 의 고체구조에는 그림 9와 같은 육방정계의 층상구조를 갖는 것과 입방정계의 다이아몬드형 구조가 있다. 육방정계의 $(\text{BN})_n$ 는 graphite와는 달리 B-N결합이 교대로 연결하여 생긴 6각형이 엇갈리지 않고 겹쳐 한 층의 B원자 위 및, 밑에는 꼭 N원자가 있다. 6각형망목내의 B-N결합거리는 1.466Å, 층간거리는

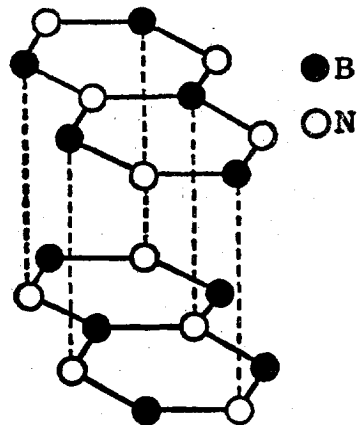
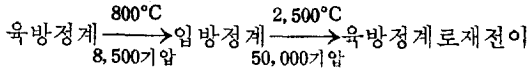


그림 9. 육방정계 $(\text{BN})_n$ 의 구조

3. 33°A 이다²¹. 이 B-N 결합거리의 일중(一重) 결합거리의 1.58°A 보다 짧다. 질화붕소의 전이조건은 대략 다음과 같다.



질화붕소는 ceramics 중에서는 열전도율이 매우 큰 편이며 열팽창계수는 $10^{-6}/^\circ\text{C}$ 정도이므로 열충격에 대한 저항이 큰 장점이 있다. 단, 실제로는 성형할 때 사용하는 결합제의 종류와 그 첨가량에 따라 성형체의 열특성등이 변화한다.

환상 $(\text{PNCl}_2)_{n=3-7}$ 을 봉관중에서 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 로 가열하면 고무탄성을 나타내는 고체가 얻어진다. 이것은 환상분자가 개환중합해서 쇠상고분자가 된 것이라 생각된다²². 이것은 수배로 신장할 수 있으며 거의 완전하게 수축하는 탄성을 나타낸다. 이와 같은 성질로 무기고무(inorganic rubber)로 불리며 P-N 결합에 유래하는 내열성도 갖고 있어 유기고무보다 고온의 사용에 견디는 고무재료로서의 발전이 기대되었다. 비정질의 고체이나, 신장하여 X선회절을 하면 섬유도형이 얻어진다. 그림 10과 같은 쇠상구조를 갖는다고 생각된다.

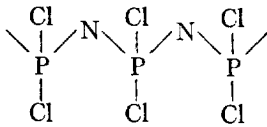
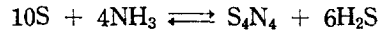


그림 10. 쇠상 염화포스포니트릴

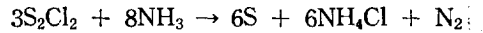
알루미늄을 질소중에서 800°C 로 가열하면 질화알루미늄(aluminium nitride) AlN 가 생성한다. 이것도 $(\text{AlN})_n$ 으로 나타내는 중합체로 생각된다. 결정은 Wurtzite 형 구조를 취하며 $1,800^\circ\text{C}$ 까지 안정하나 화학적 저항성은 비교적 나쁘다. 이것은 알루미늄 이외의 용융금속에 대해서는 좋은 내식성을 나타내므로 고온에서 금속을 취급할 경우 내화재료로서의 응용이 기대된다. 열충격저항도 좋다.

규소를 질소중에서 $1,350^\circ\text{C}$ 로 가열하면 Si_3N_4 의 조성을 갖는 질화규소(silicon nitride)가 된다. 이것은 열충격저항과 산화에 대한 저항이

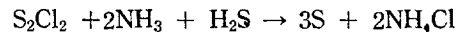
크며 금속용도가거나 SiC 의 결합제등 고온공업 재료로서 유용하다. S-N 결합을 함유하는 화합물중 환상구조를 갖는 S_3N_3 가 처음 1892년에 Traube 에 의해 발견되었다²³. 황과 암모니아를 반응시키면,



에 의해 S_4N_4 의 환상화합물이 된다. 이 반응은 가역이므로 H_2S 를 제거할 필요가 있다. 이 방법으로 S_2Cl_2 의 벤젠용액에 암모니아를 통과시키면



의 반응으로 환원되어 황이 생성한다. 이 황은 앞의 반응에 의해 S_4N_4 를 만든다. 한편 윗반응식에서 생성된 H_2S 는



에 의해 제거된다. S_4N_4 는 그림 11과 같은 구조를 갖는다²⁴. S_4N_4 환상분자는 공명혼성체로

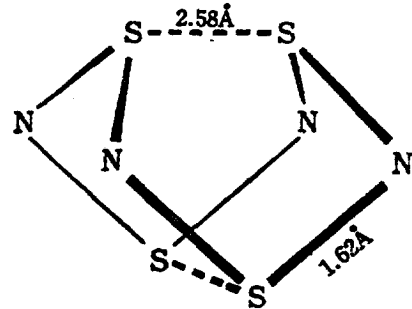


그림 11. S_4N_4 의 구조

모든 S 원자는 등가이다. 결정을 130°C 이상으로 급열하든가 약간이라도 충격을 주면 폭발한다. S_4N_4 를 환원하면 S_4N_4 , S_5N_3 , S_6N_2 , S_7N 형 등 각종 imide 화합물이 된다. S_4N_4 의 증기를 300°C 에서 가열하면 S_2N_2 가 되나, 이것은 건조한 상태에서는 실온에서 중합하여 $(\text{SN})_n$ 이 된다²⁵. $(\text{SN})_n$ 은 섬유상의 결정으로 유기용매에는 불용이다. 실온에서의 전기저항도는 $0.013 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 이며 반도체성(半導電性)을 나타낸다.

4.4 산소를 함유하는 고분자

금속산화물에서의 금속과 산소의 결합에는 금속의 종류에 따라 이온성이 우선적인 것으로부

더 공유성을 상당히 포함하는 것까지가 있어 무기고분자로 논의되고 있는 것이 적지않다. IV B 족 및 V B 족의 비금속원소의 산화물이 되면 고분자성의 것이 매우 많다. 예를 들면 Si-O 결합으로 3차원 망목을 형성하고 있는 석영이나 실리카유리, 폴리인산염과 같이 산소산이 축합하여 생긴 P-O 결합으로 된 macro-anion 을 골격으로 하는 축합산염들은 모두 전형적인 무기고분자이다. 2산화규소(silicon dioxide 또는 silica), 알루미노규산염(alumino silicates), 층상규산염 등에 대한 설명은 생략한다. 규산염 무기고분자 중에서 최근 단열성 경양재(輕量材)로서 응용면에 주목의 대상이 되고 있는 재료로 규산칼슘질 단열재가 있다. 처음에는 650°C의 단열도를 갖는 tobermолite라 부르는 결정을 주성분으로 하는 재료가 autoclave 처리에 의해 만들어 졌다. 그 후 순도가 높은 원료를 사용하여 autoclave 처리도 고온 장시간으로 하여 Xonolite 라는 결정을 주성분으로 하는 재료가 개발되었다. 이 재료는 1,000°C까지 사용할 수 있으므로 고온용 규산칼슘질 단열재료로서 공업소재외에 고충진축철골의 내화피복재로서 이용되고 있다. 이들 규산칼슘질 단열재는 곡강도(曲强度)가 10~30 kg/cm², 열전도도가 상온에서 0.04~0.05 Kcal/m·hr·°C이다. 이런 특징으로 위의 용도뿐만 아니라 내화전축의 내장재로서의 응용에도 용도가 확대되고 있다.

현재 대량으로 생산되어 널리 이용되고 있는 무기고분자의 하나인 실리콘류(silicones)가 중요시 되고 있으며 이것의 특징은 중합도에 따라 유동성이 있는 것, 수지상(樹脂狀)의 것으로부터 탄성을 나타내는 것까지 각종 상태의 것을 합성할 수 있는 점, 유리전이온도가 매우 낮고(-120°C 이하), 상당한 고온까지도 비교적 열적 안정성을 갖고 있어 넓은 온도범위에서 사용할 수 있다. 한편, 인장강도와 내마모성이 그다지 크지 않은 결점 때문에 현재도 연구가 계속되고 있다. SiHX₃ (X=할로젠)를 가수분해하면 SiH(OH)₃가 얻어지고, 이것의 탈수축합반응에 의해 그림 12와 같은 층상고분자가 생긴다²⁶. 실리콘류는 보통 알킬기로 치환한 할로젠화실란

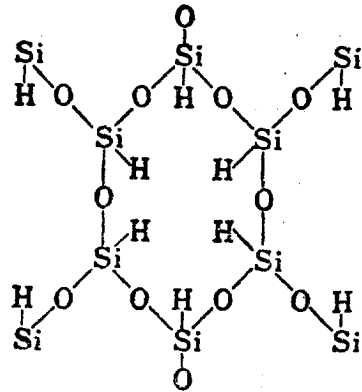
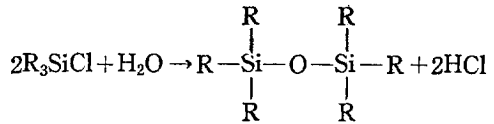
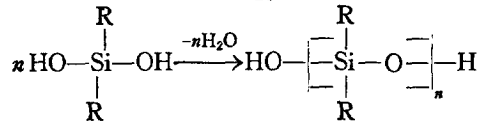
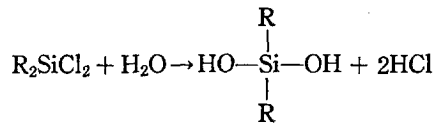


그림 12. 층상 polysiloxane

을 출발물질로 합성된다. R₃SiCl(R=알킬기)의 가수분해로



이 반응에 의해 hexa-alkylsiloxane 이 생성하며 2량체로 된다. R₂SiCl₂의 경우는



이 되어 쇠상고분자가 된다. RSiCl₃를 가수분해하면 탈수축합에 의한 Si-O-Si 결합이 3점에서 일어나기 때문에 그림 13에 나타난 것과 같은 망목고분자가 생성한다. 이상과 같이 R₃Si

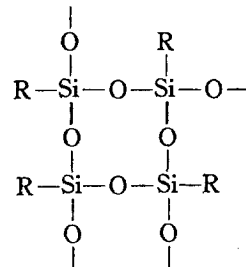


그림 13. 3차원 polysiloxane

Cl, R_2SiCl_2 , $RSiCl_3$ 의 가수분해와 탈수축합에 의해 1차원부터 3차원 고분자인 각종 siloxane polymers를 합성할 수 있다. 이들중에서 중합도가 큰 세상화합물은 실리콘油나 실리콘고무로 사용되고 있다. 실리콘고무는 전기절연성이 양호하며 $-90 \sim 250^\circ C$ 에서 고무탄성을 잃지 않는 유용한 재료이다. 축쇄에 疎水性的의 유기기를 갖기 때문에 방수처리제로서 유효할 뿐만 아니라, 대부분이 $200^\circ C$ 정도까지 안정하므로 윤활제나 플라스틱성형매의 離型劑로서의 용도도 크다. 현재에도 이들의 장점을 유지하면서 타의 성능을 향상시키기 위한 연구가 행하여지고 있다.

인을 과잉의 공기중에서 연소시키면 2량화된 5산화인(phosphorus pentoxide)을 얻으며 이 P_4O_{10} 을 가수분해하면 P-O-P의 결합이 절단되어 $-P-OH$ $HO-P-$ 가 되어, 가수분해의 정도에 따라 각종 구조와 중합도를 갖는 축합인산이 된다. 그림 14에 그 과정의 대략을 나타냈다. H_3PO_4 로부터 출발하여 탈수축합하면 P_4O_{10} 의 가수분해과정을 반대로 진행하여 최후에 P_4O_{10} 이 된다. 축합인산은 조성에 따라 다음과 같이 분류

된다. 보통 축합인산의 조성은 $xH_2O \cdot yP_2O_5$ 로 나타내며 조성을 x/y 의 비 R로 나타내면 표 2와 같이 분류할 수 있다.

표 2. 축합인산의 분류

R	화 학 식	명 칭
3	H_3PO_4	orthophosphoric acid
$2 \geq R > 1$	$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$	polyphosphoric acid
1	$(HPO_3)_n$	metaphosphoric acid
$1 > R > 0$	$RH_2O \cdot P_2O_5$	ultraphosphoric acid
0	$(P_2O_5)_n$	phosphorus pentoxide

폴리인산은 세상결격을 갖으며 $n=2, 3, 4$ 등에 따라 각각, pyrophosphoric acid, tripolyphosphoric acid, tetrapolyphosphoric acid 등으로 불린다. H_3PO_4 의 3개의 수소중 1개 또는 2개를 금속 양이온과 치환한 산성인산염을 탈수축합하면 폴리인산 및 메타인산의 염이 생성된다. 나트륨염을 예로 들면 그림 15와 같다. 축합인산염에 관한 연구는 오래되었으며, 그 응용도 비료, 식품첨가제, 洗劑, 水처리제, 금속표면처리제 등 매우 광범위하며 ceramics 방면에도 광학유리의 성분이나 내화물등에의 응용에 중요하다.

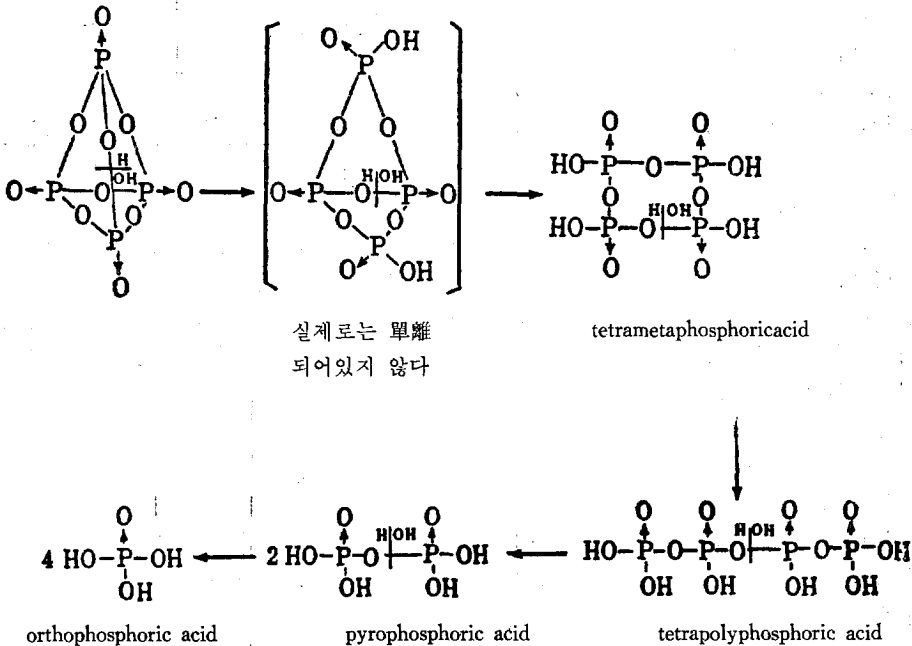


그림 14. P_4O_{10} 의 가수분해과정

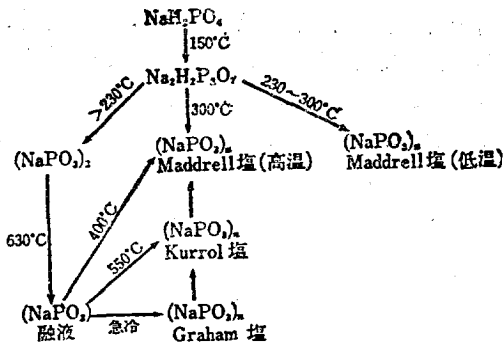


그림 15. NaH_2PO_4 의 탈수축합생성물간의 관계

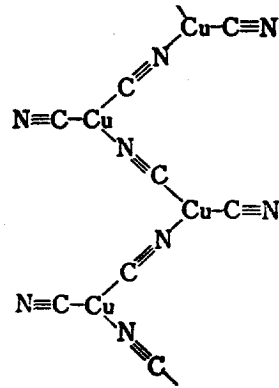


그림 16. $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ 이온의 구조

이외의 산화물인 산화베릴륨(BeO), 붕소의 산화물(BO , B_2O_3), 알루미늄의 산화물, 산화물유리, chalcogen 을 함유하는 고분자등에 대한 설명은 생략한다.

5. 배위고분자(coordination polymers)

금속원소가 배위결합에 의해 함유되어 있는 것들은 이 분류에 넣는 것이 보통이다. 배위고분자는 금속원소가 들어가는 방법에 따라 다음의 2가지로 대별할 수 있다.

(a) 금속원소가 배위결합에 의해 골격형성에 참가하는 것.

(b) 전자공여그룹(donor group)으로서의 구조 단위가 금속원소에 배위결합하고 있는 것.

대개는 (a)에 속한다. 배위고분자에서는 배위수의 변화에 따라 각종 기하학적 배치를 취할 수 있기 때문에 입체구조적으로도 변화가 많아진다. 이 점이 유기고분자와 다르다. 여기서는 전자공여체 그룹을 포함하는 반복 단위가 금속원자와 배위결합하여 고분자골격을 형성하고 있는 것만을 취급한다.

5.1 1차원 고분자

배위수 3으로 쇄상골격을 갖는 예는 적으나 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ 의 착이온은 그림 16과 같은 구조를 갖는다²⁷. 배위수가 4가 되면 2종류의 구조가 가능하다. 하나는 평면사각형에 배위한 단위가 그림 17(a)와 같이 변을 공유하여 연결된 것으로 CuCl_2 나 PdCl_2 가 그 예이다. 또 하나는 정사면적으로 배위한 것으로 그림 17(b)와 같이 연결한 것이다. 배위수가 6인 경우는 MX_6 형의 팔면체가 변을 공유하여 쇄상으로 연결할 수 있으며, TiCl_3 의 β 변태가 이 예로 TiCl_6 팔면체가 변을 공유하여 쇄상격자를 형성하고 있다²⁸.

5.2 2차원 고분자

배위수 2인 경우, $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$ 나 $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}_2$ 등의 착체에는 그림 18의 (a), (b)와 같은 2차원 구조를 갖는 이온이 있다는 것이 알려져 있다²⁹. 배위수 4의 경우에는 평면사각형과 사면체의 배위가 가능하며 그림 19에 사면체형의 예로서 HgI_2 의 배치를 나타냈다³⁰. Hg 원자주위에 I 원자가 사면체적으로 배위하고 I 원자가

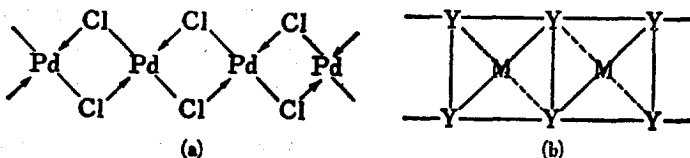


그림 17. 사각형배위와 사면체배위의 쇄상연결

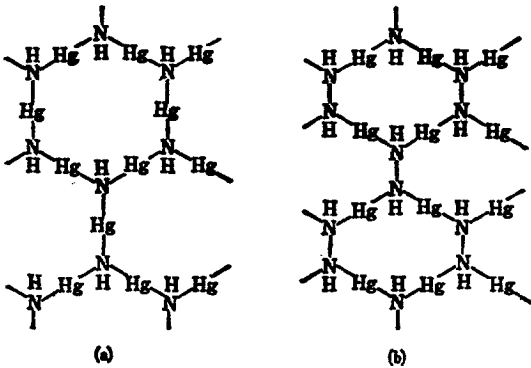


그림 18. $(\text{Hg}_2(\text{NH}))^{2+}$ 및 $(\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{H}_2))^{2+}$ 의 구조

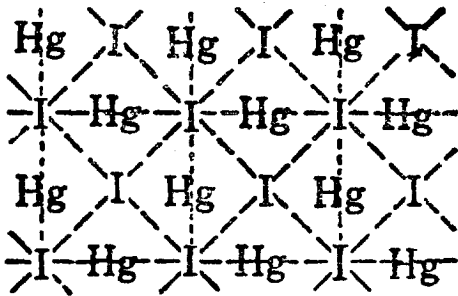


그림 19. HgI_2 의 원자배치

Hg 원자들 사이에 두고 상하 2층으로 줄지어 있고 상과 하층으로부터 각각 2개씩 I 원자가 배위하여 2차원적으로 확대된 구조로 되어 있다. 배위수 6은 8면체로 된 층상구조가 매우 많다. MX_2 형에서 M 이 천이금속의 경우에는 많은 예가 있다. 많은 2할로젠화물에서는 금속이온에 6배위한 8면체가 층상으로 연결되어 있다. 전형적인 것으로 CdI_2 와 CdCl_2 가 있다.

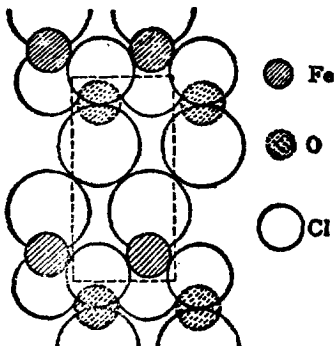


그림 20. FeOCl 의 구조

MX_3 형의 3 할로젠화물의 경우는, 할로젠원자가 육방최밀충진이 되는 예는 CrCl_3 , 입방최밀충진이 되는 예는 BiI_3 에서 볼 수 있다. MOX 형의 옥시할로젠화물에도 6 배위의 팔면체로 된 층상 구조를 취하는 것이 많다. FeOCl 은 전형적인 한 구조이며 TiOCl 과 InOCl 등도 같은 형이다. 그림 20에 그 구조를 실었다.

5.3 3차원 고분자

배위수 2인 경우 Hg_2N^+ 를 예로 들 수 있다. 금속원자의 배위수가 4 및 6인 경우는 사면체나 팔면체형에 배위하므로써 이들의 연결로 3차원 구조를 취하기 쉽다. ZnCl_2 는 4 배위의 사면체구조를 취하며 $\text{Zn}-\text{Cl}$ 의 거리는 2.30 \AA 이며 이온반경의 합 2.35 \AA 과 거의 같다. 할로젠화아연도 같으며, 공유성은 인정하기 어렵다. 6 배위의 팔면체는 예를 들면 NaCl 과 같은 MX 형에서 볼 수 있다. 이온성 무기화합물의 결정에는 사면체형이나 팔면체형의 층전으로 된 것이 많다. 이들로 부터 알 수 있듯이 ZnCl_2 , AgCl 그외의 배위수 4 또는 6으로 3차원 구조를 취하는 것들은 그 결합이 공유성인지 이온성인지 확실치 않은 것이 많다. 따라서 무기고분자로 취급하는 것이 타당한지 문제가 되는 것이 상당히 있다.

6. 무기고분자의 유기유도체

무기고분자의 골격이나 측쇄에 여러가지 유기 원자단을 도입한 고분자에는 그 combination에 따라 다종다양하다. 이들 그룹에 속하는 물질은 무기화학과 유기화학과의 경계에 있는 물질로서 흥미가 있다.

6.1 동핵고분자의 유기유도체 (substituted homopolymers)

그림 21에 나타낸 것과 같이 polysilane의 수소를 메틸기로 치환한 polydimethylsilane은 이에이다. 즉 $-\text{A}-\text{A}-\text{A}-$ (R 은 유기원자단)과 같

이 동핵고분자의 골격에 유기원자단의 측쇄가 붙은 형의 고분자가 이 분류에 속한다. $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ 와

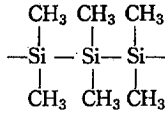


그림 21. polydimethylsilane

금속나트륨의 반응에 의해 얻어지는 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{B})_n$ ³¹는 암모니아와의 반응에 의해 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}\cdot\text{NH}_3)_n$ 를 생성하므로 $\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5$ 를 구조단위로 한다고 추정된다. 규소, 게르마늄, 주석에는 그림 22에 나타낸 것과 같이 $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ 의 4원환 또는 6원환의 환상화합물이 있다. 예를 들면 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{SiCl}_2$ 와 금속나트륨으로부터 $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ 의 환

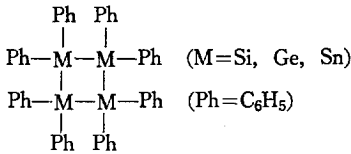
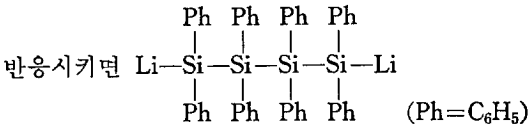


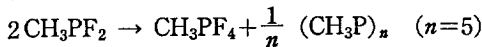
그림 22. $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ 의 예

상 4량체가 얻어진다. 같은 형의 4량체는 게르마늄과 주석에도 있다.

$[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ 를 tetrahydrofuran 중에서 리튬과



의 쇄상 4량체가 된다³². 이것에 당량의 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 를 반응시키면, 보통 용매에는 불용의 고중합체가 생성하며 가열하면 소결(sintering)하여 반투명의 막을 형성한다³³. 인의 예로는 CH_3PF_2 의 불균등화 반응에 의해 $(\text{CH}_3\text{P})_n$ 이 얻어진다³⁴.



또 CH_3 대신 C_6H_5 를 갖는 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ 와 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCL}_2$ 의 반응에 의해 P-P결합으로 된 4원환에 페닐기가 들어간 화합물(그림 23)이 얻어진다. 이외

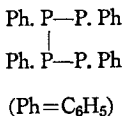


그림 23. $(\text{PC}_6\text{H}_5)_4$

에 $(\text{PCF}_3)_n$ 의 조성을 갖는 고분자도 있으나 $n=4$ 또는 5의 것이 안정하여 고분자가 되면 분해하기 쉽다.

6.2 이핵고분자의 유기유도체 (substituted heteropolymers)

이핵고분자의 골격에 유기원자의 측쇄가 붙은 $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ -\text{A}-\text{B}-\text{A} \text{ 또는 } -\text{A}-\text{B}-\text{A} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 등과 같은 형의 고분자가 이 분류에 속한다. 그림 24에 나타낸 polydimethylsiloxane은 그에이나, 그림 21의 polydimethylsilane과는 골격이 다르다. 이핵고분자의 유기유도체로는 골격을 구성하는 원소의 중

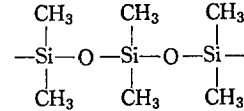
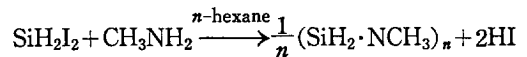


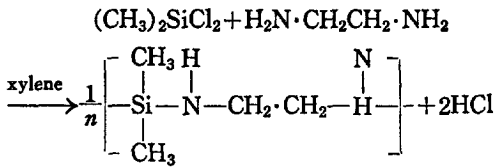
그림 24. polydimethylsiloxane

류나 치환기의 종류등의 combination에 따라 다종다양의 화합물이 합성되며, 무기, 유기 양분야에서 많은 연구가 계속되고 있다. 여기서는 골격중에 질소를 함유하는 것과 산소를 함유하는 고분자와의 유기유도체중 몇개를 예로 들어 보겠다.

Al-N결합을 함유하는 쇄상고분자의 유기유도체가 알려져 있다. 예를 들면 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}$ 과 메틸아민의 부가화합물을 진공중에서 가열하면 벤젠이 탈리하여 축합이 일어난다. 제 1급 아민을 함유하는 $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 로부터는 $[\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ 이, 제 2급 아민을 함유하는 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 로부터는 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ 이 각각 생성한다³⁵. IV B족 원소를 함유하는 예로는 Si-N골격고분자를 예로 보면,



이 반응으로 분자량 약 1,000의 油狀중합체가 얻어진다. 이것은 400°C에서 수시간 방치하여도 거의 변화가 없다³⁶. dimethyl dichloro silane과 무수의 ethylene diamine의 반응에 의해 쇄상고



분자가 된다. 이것을 $CuCl_2$ 와 반응시키면 중간 생성물로서 Cu^{2+} 의 평면사각형 착체가 생기고 최후에는 메틸렌기에 의한 가교구조를 포함하는 고분자가 된다³⁷. 그림 25에 그 구조를 나타냈다.

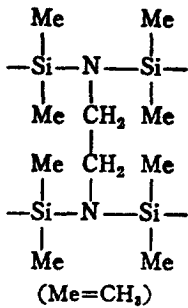


그림 25.

V B족 원소와 질소계에서는 P-N 골격을 갖는 고분자가 가장 많이 연구되고 있다. $(PNCl_2)_n$ 의 쇄상고분자가 고무탄성을 나타내며 유기고무보다 내열성이 우수하지만 내가수분해성 등이 떨어지는 결점이 있다. Cl이 다른 그룹과 치환하기 쉬운 성질을 이용하여, 각종 유도체로 하여 상기의 결점을 없애려는 연구가 계속되고 있으며 각종 수지나 섬유에 혼합하여 난연재료로 하기 위해 P-N 골격을 갖는 유기유도체의 합성이 연구되고 있다³⁸. 이들 예로는 3량체 또는 그 이상의 중합체 $(PNCl_2)_n$ 의 벤젠용액에 자외선을 조사하면 염소와 페닐기간의 부분치환체가 된다. 또, 3 또는 4량체를 Grignard 시약 C_6H_5MgBr 로 처리하면 염소의 전부가 페닐기와 치환한

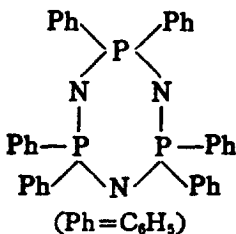
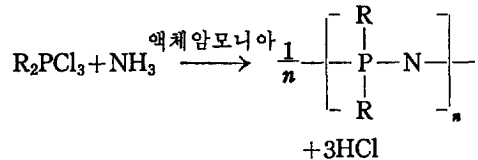
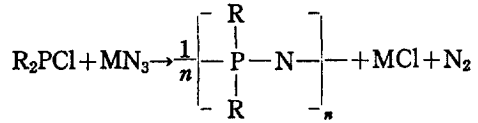
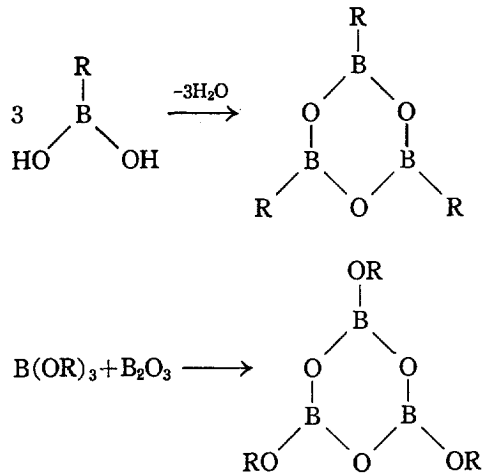


그림 26. $[PN(C_6H_5)_2]_n$ 의 환상구조

그림 26에 나타낸 생성물이 얻어진다³⁹. PCl_3 나 PCl_5 의 Cl을 부분적으로 유기기로 치환한 것에는 금속의 아지드화물(metal azide) MN_3 나 암모니아를 반응시키면 중합체가 얻어진다^{40,41}.

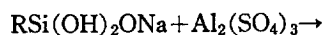
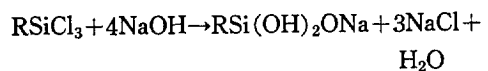


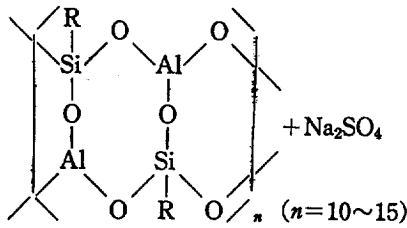
B-O 골격의 유도체에 대해서는 많은 것이 알려져 있지 않으나 boroxole ($(HBO)_3$)의 유도체를 보면, 수소를 치환한 것은 열적으로 안정하다는 것은 흥미가 있다. 이들 유도체는



등의 반응에서 얻어지나 이들중에는 열적으로 안정한 것이 있다. 예를 들면 $(n-C_4H_9BO)_3$ 는 $600^\circ C$ 까지 분해하지 않는다⁴².

Si-O 골격 유도체중 Si-O 골격에 금속원소를 도입하는 합성에 관한 연구가 있다⁴³. 알루미늄을 도입하는 예를 보면





6.3 혼성이해 고분자 (hybrid heteropolymers)

어떤 원소와 유기원자단이 교대결합에 의해 연결되어 골격을 형성한 것이다. 그림 27에 그

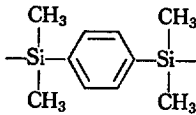
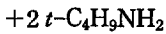
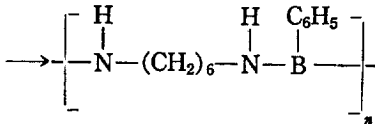
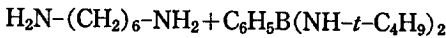


그림 27. 혼성 이해고분자의 예

예를 나타냈다. 이 분류에 들어가는 고분자에는 비교적 내열성이 우수한 것이 있어 현재 상당한 연구가 진행되고 있는 분야의 하나이다. 그 예를 들어 보면, B-N 골격에 혼성한 것으로 $-(NH-X-NH-BR)-_n$ 의 형이 있다.



로 얻어지는 고분자는 열가소성이 있다⁴⁴. 1,4-브롬벤젠의 Grignard 시약 $BrMgC_6H_4MgBr$ 과 $SiCl_4$ 와의 반응에서 그림 28의 (a), (b)와 같은 생성물이 얻어진다⁴⁵. 유기리튬의 $n-C_4H_9Li$ 와 $ClC_6H_4Si(C_6H_5)_2Cl$ 을 반응시키면 그림 29와 같

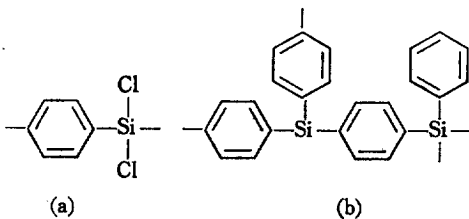


그림 28.

은 생성물이 얻어진다. 이것은 녹는 점 $400^\circ C$

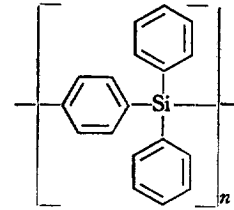


그림 29.

에서 열크실렌에 녹으며, 용해물을 급냉하면 비정질이 되어 $300^\circ C$ 에서 6시간 가열하여도 외관상 아무 변화가 없다⁴⁶. 에틸에테르중에 금속 나트륨을 dipping 해 두고 여기에 클로로벤젠과 할로젠화규소의 혼합물을 가하면서 dichloro benzene 을 가하면 그림 30과 같은 것이 된다⁴⁷. *p*-chlorophenyl dimethyl chlorosilane 을 출발물

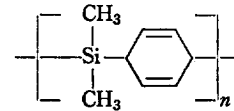


그림 30.

질로 하여도 같은 생성물이 얻어지나, 이 중합체는 $200^\circ C$ 에서 연화하여 $400^\circ C$ 까지 안정하다⁴⁸.

polysiloxane 은 가열하면 환상구조가 되어 분자량이 작아지는 경향이 있다. Si-O 골격중에 silarylene group $\rightarrow Si-C_6H_4-$ 를 넣어 그림 31과 같은 고분자로 하면, 가열되었을 때 siloxane 골격에서 진행되는 解重合이 silarylene group 이 있는 곳에서 정지한다고 생각되며 TG(thermal gravimetry)에 의하면 polysiloxane 보다 silarylene group 을 혼성한 쪽이 열분해개시온도가 약 $100^\circ C$ 높은 것이 알려져 있다⁴⁹.

decaborane ($B_{10}H_{14}$)은 아세틸렌과 반응하여

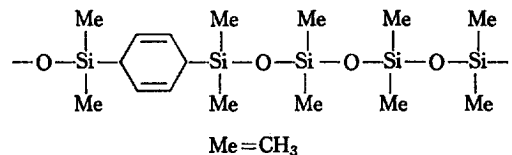


그림 31.

정십이면체형의 carborane 분자 $B_{10}C_2H_{12}$ 가 된다. 그림 32에 그 골격을 나타냈다.

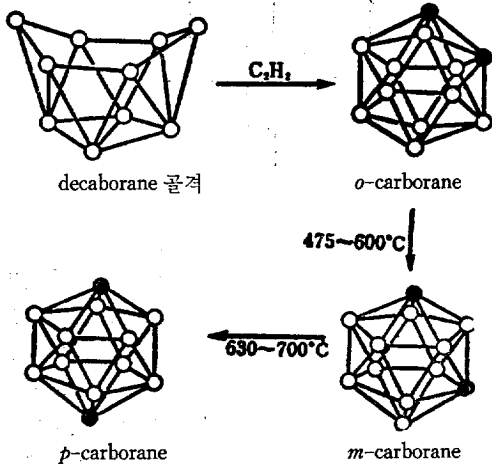
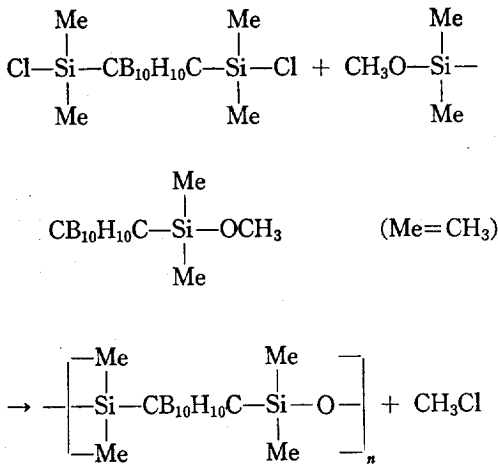


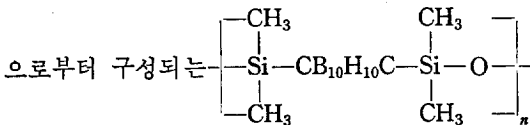
그림 32. Carborane 의 골격

이들의 carborane 이성체를 혼성한 것에도 열적으로 안정한 고분자가 있다. Si-O 골격에 혼성한 예를 보면,



6.4 이외의 유기복합체

6.1~6.3의 분류방법에 포함되지 않는 것도 많으며 예를 들면 dimethyl siloxane 과 carborane



과 같은 복잡한 구조단위를 갖는 것이 적지 않다. 또, 축합염류의 양이온을 유기양이온으로 치환한 것, 층상 무기화합물의 층내에 유기원자단으로 가교결합을 만든 것등이 있다. 무기고분자골격으로 된 쇠상 macro anion 에 적당한 양이온을 조합시켜 쇠간의 상호작용을 조절하므로서 기계적 성질을 변화시키는 시도가 행하여졌다. 예를들면 Iler⁵⁰는 쇠상의 폴리인산염에 양이온으로 제 4급 암모늄이온을 넣어 막을 형성할 수 있는 고분자를 얻으려고 했다. 또, 각종 유기양이온과 치환해서 분체의 표면처리에 응용한 예도 있다⁵¹. 점토의 층간에 있는 양이온은 다른 양이온과 교환가능하며 이것을 유기양이온과 교환하면 유기-점토복합체가 얻어진다. 예를들면 bentonite 에 제 4급 암모늄양이온을 넣은 것은 유기용매에 의해 현저하게 팽윤(膨潤)하여 겔화제(gelatinizer)등으로 응용할 수 있으므로 공업적 규모로 생산되고 있다. 점토의 층간에 스티렌과 같은 단량체를 침입, 중합시켜 중합체를 만드는 예도 있다. 천연의 층상규산염의 점토복합체^{52,53} 외에도 층상무기화합물의 유기복합체에 관한 연구가 여러면으로 행하여지고 있다. 물성적으로 흥미있는 것으로는 초전도체인 TaS₂의 층간에 피리딘(C₅H₅N)을 침입시켜 intercalation complex 로 하면 임계온도가 상승한다는 보고도 있다^{54,55}. FeOCl의 층간에 피리딘을 침입시킨 것이 반도체성을 나타나게 되는 예도 있다. 복잡한 결과로서 새로운 물성이 나타난다는 점에서 재료과학적으로 흥미있는 것이라 할 수 있다. 이와 같이 무기고분자의 구조상의 특징을 유지하면서, 이것을 host 로 하여 새로운 유기복합체를 합성한다는 것은 매우 흥미있는 것이므로, 금후 더욱 연구가 활발하여질 것이 예상된다.

7. 결 언

앞으로는 단지, 종래없었던 화합물을 합성하는 것에만 그치지 않고 내열성, 열전도성, 계면과 접착, 구조결합, 이온전도, 소결, 변형, 파괴, 전자전도등과 같은 실제 응용에 있어 기초가 되는 물성에 관한 개념을 파악하고 이것에 합

성화학의 기술을 적용해가는 재료과학적인 연구 방법이 새로운 재료로서의 무기고분자개발에 중요하다고 생각된다. 금후 개발이 기대되는 무기고분자에 대해서는 다음과 같은 점이 요망되고 있다.

- (a) 공기중에서도 열안정성이 큰 것
- (b) 기계적강도가 종래의 유기고분자보다 큰 것.
- (c) 부서지기 쉽지(脆性, brittle) 않은것.
- (d) 화학적 저항성, 내가수분해성이 우수한 것
- (e) 비중이 그다지 크지 않은 것

인 용 문 헌

1. J. L. Hoard and A. E. Newkirk, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 70 (1960)
2. T. Noda, M. Inagaki and S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 3023 (1968)
3. G. Gee, *Trans. Farad. Soc.*, **48**, 648 (1952)
4. H. Krebs and G. F. Schultz, *Acta Cryst.*, **8**, 412 (1955)
5. E. Grison, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1109 (1951)
6. R. A. Jackson and W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5571 (1958), *J. Chem. Phys.*, **31**, 605 (1959)
7. D. J. Mangold, *Appl. Polymer Symposia*, No. 11, 157 (1969)
8. H. A. Schroeder, *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 45 (1970)
9. W. Rüdorff and E. Schulze, *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, **277**, 156 (1954)
10. 日本化學會編 “무기화합물의 합성과 정제”, p. 156, 丸善, 1964
11. A. Stock, “Hydrides of Boron and Silicon,” Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1933
12. L. M. Dennis, R. H. Corey and R. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 657

(1924)

13. F. O. Rice and M. Fremao, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5529 (1951)
14. D. N. Hunter, “Inorganic Polymers”, p. 27, Wiley, New York (1963)
15. A. Stock and E. Pohland, *Chem. Ber.*, **59**, 2215 (1926)
16. D. L. Hildebrand and W. F. Hall, *J. Phys. Chem.*, **67**, 888 (1963)
17. E. Podzus, *Z. Angew. Chem.*, **30**, 156 (1917)
18. T. E. O'conner, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1753 (1962)
19. G. B. Samsonov, *Zh. Priklad. Khim.*, **3**, 501 (1961)
20. U. S. Patent 2, 801, 903 (1937)
21. R. S. Pease, *Acta Cryst.*, **5**, 356 (1952); *Nature*, **165**, 722 (1950); *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4219 (1952)
22. N. L. Paddock, Can. Patent 575,069 (1959)
23. W. Traube, *Chem. Ber.*, **25**, 2472 (1892)
24. M. Beche-Geohring, *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 17 (1970)
25. P. J. Durrant and B. Durrant, “Introduction to Advanced Inorganic Chemistry”, p. 853, Longmans, London, 1962
26. P. J. Durrant and B. Durrant, *ibid.*, p. 619
27. D. T. Cromer, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1388 (1957)
28. G. Natta, P. Corradini and G. A. Allegra, *J. Polymer. Sci.*, **51**, 339 (1961)
29. K. Brodersen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **285**, 5 (1956)
30. M. L. Huggins and P. L. Magill, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2357 (1927)
31. W. Kuchen and R. D. Brinkmann, *Angew. Chem.*, **72**, 564 (1960)
32. H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. Jarvie and H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2076 (1960)

33. D. N. Hunter, "Inorganic Polymers", p. 73, Wiley, New York, 1964
34. V. N. Kulakova, Y. M. Zinoviev and L. Z. Solberovskii, *Zhur. Obschei Khimi*, **29**, 3957 (1959)
35. A. W. Laubengayer, K. Wade and G. Lengnick, *Inorg. Chem.*, **1**, 632 (1962)
36. B. J. Aylet and I. A. Ellis, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3415
37. E. G. Rochow and R. Minner, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5625, 5628 (1960)
38. 小林 悦郎, 化学斗 工業, **22**, 344 (1969)
39. H. Bode and H. Bach, *Chem. Ber.*, **75 b**, 215 (1942)
40. D. L. Herring, *Chem. and Ind.*, **1960**, 717
41. C. P. Haber, D. L. Herring and E. A. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2916 (1958)
42. J. C. Perrine and R. N. Keller, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1823 (1958)
43. K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, N. A. Kurasheva and V. G. Dulova, *Doklady Akad. Nauk.*, **112**, 1050 (1957)
A. A. Zhdanov and E. E. Asnovich, *Doklady Akad. Nauk.*, **118**, 1124 (1958)
44. U. S. Borax, U. S. Patent 3,068,182 (1962)
45. E. G. Rochow, "An Introduction to the Chemistry of the Silicones", Wiley, New York (1951)
46. A. M. Meston, U. S. Patent, 3, 136, 730 (1964)
47. J. G. Noltes and G. J. W. Vanderkerk, *Rec. Trav. Chim.*, **81**, 565 (1962)
48. V. V. Korshak, A. M. Polyakova, A. A. Sakharova, V. F. Mironov and E. Chernyshey, *Vysokomolekul. Soedin.*, **2**, 1370 (1960)
49. 和田 保, 石坂, 三雄, 岩松 一郎, 川角一久, 工化, **55**, 631 (1963)
50. R. H. Iler, *J. Phys. Chem.*, **56**, 1086 (1952)
51. 宇津 木弘, 西村 成興, 材料, **20**, 737 (1971)
52. G. W. Brindley, *Ceramics (Japan)*, **5**, 1036 (1970)
53. 加藤 忠藏, 高分子, **19**, 758 (1970)
54. F. R. Gamble, F. J. Disalvo, R. A. Klemn and T. H. Geballe, *Science*, **168**, 568 (1970)
55. G. R. Gamble, J. H. Osiecki and F. J. Disalvo, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3525 (1971)