

졸-겔법에 의한 Silica섬유의 제조

송기창[†] · 정인재^{*}

건양대학교 화학공학과

^{*}한국과학기술원 화학공학과

(1994년 8월 9일 접수, 1995년 1월 24일 채택)

Preparation of Silica Fibers by the Sol-Gel Process

Ki Chang Song[†] and In Jae Chung^{*}

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon, Korea

(Received 9 August 1994; accepted 24 January 1995)

요 약

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - H_2O -Alcohol-HCl계 용액을 출발물질로 하여 졸-겔법에 의해 silica섬유를 제조하였다. 이 때 모든 조성의 용액이 방사성을 나타내는 것이 아니므로, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 에 대한 H_2O , alcohol, HCl의 물비를 변화시켜 각 용액의 섬유인상 가능성을 조사하였다. 용액의 방사성을 나타내는데 있어 가장 중요한 인자는 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 에 대한 H_2O 의 물비이며, 이 물비가 3이하인 용액에서만 방사성을 나타내었다. 제조된 silica섬유의 단면은 대부분 타원형이었으며, $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 물비가 3인 경우에서만 원형구조를 보였다.

Abstract—Silica fibers were prepared by the sol-gel process from $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - H_2O -alcohol-HCl solution as a starting material. Various factors, such as the molar ratios H_2O , alcohol and HCl to $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, were investigated in order to find appropriate experimental conditions for the spinnability of the solution. The most important factor determining the spinnability of the solution was the molar ratio of H_2O to $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ in the solution. The solutions with $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ratios less than about 3 showed a marked spinnability just before gelling. Most silica fibers showed the elliptical cross sections except that prepared from the solution with $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ molar ratio 3, which had a circular cross-section.

1. 서 론

Silica섬유는 열적 성질(고내열성, 저열팽창율) 및 기계적 물성이 우수하므로 복합재료의 보강재나 단열재, 보온재 등으로 널리 사용되고 있다. 전통적으로 silica섬유의 제조는 천연수정을 2000℃ 이상의 고온에서 용융시킨 유리용액으로 먼저 유리봉을 만든 후 이 봉의 끝부분을 가열하여 연화한 것을 잡아늘여 회전 drum에 감아 장섬유를 제조하거나 고온의 용액을 고속으로 회전하는 원판상에 낙하시켜 원심력에 의해 용융유리를

불어날려 단섬유를 제조하고 있다[1]. 그러나 이 방법에서는 천연수정을 고온에서 용융시켜야 하므로 에너지를 대량으로 소모하며 또한 제조된 섬유의 순도가 좋지 못하다는 단점이 있어 이러한 단점들을 극복할 수 있는 새로운 제조공정이 필요하다.

졸-겔법은 원료를 용융합이 없이 저온 합성을 통해 무기섬유를 제조하는 새로운 방법으로, 원료로서 고순도의 금속알콕사이드를 사용하므로 제조된 무기섬유의 순도가 높고, 기존의 용융법에 비해 상당히 낮은 온도에서 조업가능하므로 에너지 소모가 적다는 등의 장점을

갖고 있다[2-4]. 졸-겔법에 의한 silica섬유의 제조공정은 출발물질인 Tetra Ethyl Ortho Silicate[Si(OC₂H₅)₄, 이하 TEOS로 약칭]에 물, 알코올 및 소량의 염산을 첨가시켜 균질한 용액으로 만든 후, 실온에서 반응시키면 TEOS의 가수분해 및 중축합반응이 일어나 용액의 점도가 상승, 일정점도에서 방사성(spinnability)을 나타내게 된다. 이 때 이 졸을 적당한 방법으로 방사시켜 겔섬유를 만든 후 이것을 다시 800°C 이하의 저온으로 하소시켜 겔섬유에 남아있는 유기성분을 제거해 silica 유리섬유를 만들게 된다[5-7]. 이 때 모든 조성의 출발용액이 반드시 방사성을 나타내는 것은 아니며 합성된 졸의 조성이 섬유를 뽑아내기에 적합하여야 한다. 이 과정에서 다음과 같은 요소들이 silica sol의 방사성을 나타내는 데 특히 중요하다. 즉

- (1) TEOS의 가수분해시 첨가되는 물의 정량적인 몰수
- (2) 촉매로 첨가되는 HCl의 몰수
- (3) TEOS와 H₂O가 서로 섞이지 않으므로 이 둘의 공통용매로 첨가되는 alcohol의 몰수 및 종류
- (4) 반응온도

따라서 본 논문에서는 졸-겔법에 의해 silica섬유를 제조하는 데 있어 위의 인자들이 용액의 방사성에 미치는 영향을 규명하는 데 목적을 두고 연구하였다.

2. 실험

2-1. Silica sol의 합성

출발 물질로서 Aldrich사 제조의 98% TEOS를 사용하였다. 먼저 일정한 몰수의 TEOS를 유리비이커에 담고 Alcohol을 첨가해 TEOS를 희석시켰다. 이 TEOS-Alcohol제에 미리 준비한 HCl과 물의 혼합용액을 뷰렛을 사용해 조금씩 적가하면서 상온에서 자기교반기(magnetic stirrer)를 사용해 1시간 동안 가수분해시켰다. 가수분해가 끝난 용액은 90°C로 유지되는 건조기(drying oven)에 넣어 개방상태로 숙성시킴에 의해 중축합반응을 진행시켰다.

2-2. 용액의 방사성, 부피변화 및 겔화시간 측정

일정온도의 건조기에서 숙성 중인 용액을 주기적으로 조사해 용액의 방사성, 부피변화 및 겔화시간을 측정하였다. 용액의 방사성은 직경 8 mm의 유리봉을 용액에 넣었다가, 손으로 유리봉을 들어 올릴 때 섬유가 인상되는지의 여부로 결정하였다. 또한 시간에 따른 용액의 부피변화를 측정해 용액의 처음부피로 나눔으로서 부피감소를 측정하였다. 용액의 겔화시간(t_g)은 비이커 안에 있는 용액을 기울여 보았을 때 용액이 더이상 유

동성을 보이지 않는 시간으로 정하였다[8].

2-3. 섬유의 미세구조 관찰

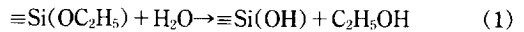
방사가능한 용액으로부터 인상된 섬유의 단면의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)을 사용해 1000배로 관찰되었다.

3. 결과 및 고찰

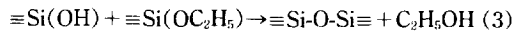
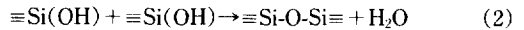
3-1. 물 양의 영향

TEOS는 촉매의 존재하에서 아래와 같은 (1)-(3)식의 가수분해 및 중축합반응에 의해 고분자화되는 것으로 알려져 있다[9].

즉, 가수분해반응은



중축합반응은

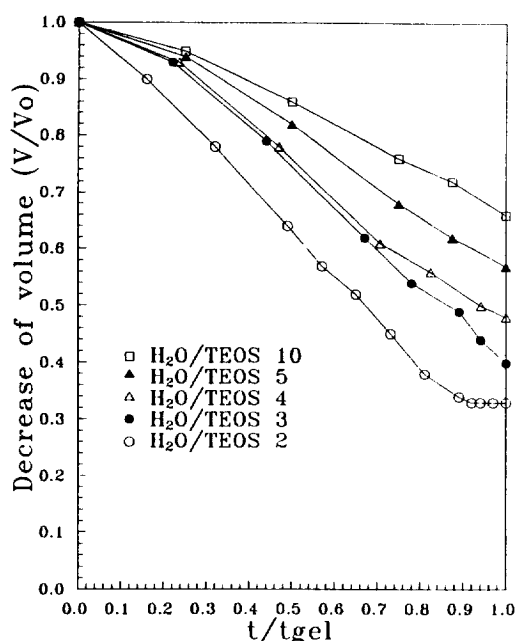


으로 진행된다. 위의 반응에서 가해진 물의 양에 따라 반응속도가 달라져 용액 중에 생성되는 고분자 형태가 달라지며 이에따라 용액의 방사성여부가 결정되게 된다.

Table 1은 TEOS : Ethanol : HCl의 몰비를 1 : 2 : 0.01로 고정하고 H₂O/TEOS 몰비를 1-20몰로 변화시킨 용액을 90°C로 유지된 건조기에서 숙성시켰을 때 각 용액에 대한 방사성 여부를 나타낸 결과이다. 위의 표에서 알 수 있듯이 가해진 물의 양이 TEOS에 대해 몰비로 2, 3배인 용액(No. 3, 4)만이 겔화직전에 방사성을 나타내어 섬유를 방사하는 것이 가능했다. 특히 물의 양이 2인 경우(No. 3)는 장섬유를 얻을 수 있었으며 방사성을 유지하는 시간도 30분으로 방사성이 좋았다. 물의 양이 3인 경우(No. 4)에는 단섬유만을 얻을 수 있었고 방사성 유지시간도 10분으로 상대적으로 짧았다. 한편 물의 양이 TEOS에 대해 4배이상의 용액(No. 5-8)에서는 섬유의 방사가 불가능하였고 또한 물의 양이 TEOS에 대해 1과 1.5로 적은 경우(No. 1-2)에는 오랫동안 방치해 두어도 방사성을 보이지 않았으며 겔화가 일어나지 않았다. 이것은 이전의 연구자들과 비슷한 결과[10-11]로 물의 양이 TEOS에 대해 3이하인 조성에서는 용액중에 생성된 polysiloxane 고분자의 형태가 선형고분자(linear polymer)이므로 쉽게 방사가 가능하나, 물의 양이 TEOS의 4배 이상으로 많이 첨가되었을 경우에는 용액중에 가지고분자(branched polymer)가 생성되어 방사가 힘든 것으로 판단된다. 한편 물의 양이 적은 용액

Table 1. Possibility of fiber drawing for the solutions with different H₂O/TEOS molar ratios

Solution no.	Compositions(molar ratio)				Fiber drawing	Fiber length	Maintenance time of spinnability
	TEOS	Water	Ethanol	HCl			
1	1	1	2	0.01	No(No gel)	-	-
2	1	1.5	2	0.01	No(No gel)	-	-
3	1	2	2	0.01	Yes	30 cm	30 min
4	1	3	2	0.01	Yes	5 cm	10 min
5	1	4	2	0.01	No	-	-
6	1	5	2	0.01	No	-	-
7	1	10	2	0.01	No	-	-
8	1	20	2	0.01	No	-	-

Fig. 1. Variation of the volume of the solutions with different H₂O/TEOS molar ratios.

(No. 1-2)에서는 반응계에 공급되는 물의 절대량이 적어 위의 반응식에서 (1)의 가수분해반응이 일어나지 않아 겔화가 되지 않는다고 추측된다.

가수분해가 끝난 용액은 90°C의 건조기 내에서 숙성이 되면서 중축합반응이 일어나 고분자화가 되면서 반응의 부산물인 물과 알코올이 발생하게 되며, 이 성분들이 휘발하게 되어 반응시간에 따라 용액의 부피가 감소하게 된다. 이 때 용액의 부피감소를 관찰하게 되면, 용액 내에서 생성된 고분자의 형태를 간접적으로 추측할 수 있다. Fig. 1은 방사성을 보이는 용액과 그렇지 못한 용액에 대해 상대 반응시간(t/t_{gel})에 따른 용액의 부피변화를

도시한 그림이다. 여기서 V_0 는 가수분해가 끝난 용액을 건조기에 넣어 숙성을 시킬 때 초기용액의 부피이며, t_{gel} 은 용액의 겔화시간으로 용액이 건조기에 투입된 시간부터 용액이 겔화되기까지의 시간을 나타낸다. 물의 물비가 TEOS에 대해 2, 3으로 상대적으로 물의 양이 적은 용액들은(No. 3-4), t/t_{gel} 이 대략 0.93에서 0.97인 시간에서 방사성을 보이다가 겔화되며 이 때 겔화부피는 초기용액부피(V_0)의 40% 이하이다. 반면 물의 양이 많아 방사성을 보이지 못하는 용액들(No. 5-7)의 겔화 부피는 초기부피의 50% 이상으로 상대적으로 큰 값을 보여주고 있다. 이것은 방사성을 보이는 용액들은 선형고분자로 구성되어 있어 겔화될 때 용액들이 상대적으로 크게 농축되는 반면, 용액 중에 물의 양이 많아 가지고분자로 구성된 용액에서는 겔화시 입체장애(steric hindrance)로 인해 상대적으로 적게 농축이 일어나기 때문으로 생각된다.

조성이 다른 용액들의 겔화시간은 각 용액들이 방사 가능한 상태에 도달하기까지 걸리는 시간과 비례하므로 중요한 의미를 갖는다. 즉 각 용액들의 겔화시간을 알게 되면 용액들의 방사가능한 시간의 상대적인 대소를 예측할 수 있다. Fig. 2는 TEOS : Ethanol : HCl의 물비가 1 : 2 : 0.01(또는 0.03)인 조성에 대해 H₂O/TEOS 물비를 2-20까지 변화시킨 용액에 대해 겔화시간을 나타낸 그림으로 H₂O/TEOS 물비가 증가함에 따라 겔화시간이 줄어들어 물비 5근처에서 최소 겔화시간을 기록하다 물비 5이상에서 겔화시간이 다시 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 최소 겔화시간이 존재하는 이유는 산 촉매하에서 물의 양이 증가할수록 가수분해 및 중축합반응이 활발해지므로 겔화시간이 감소하지만, H₂O/TEOS 물비가 5이상인 경우에는 과량의 물로 인한 희석효과로 가수분해 및 중축합반응이 지연되어 겔화시간이 다시 증가하는 것으로 추측된다. 또한 HCl/TEOS의 물비가 0.03인 경우가 물비가 0.01인 경우보다 겔화시

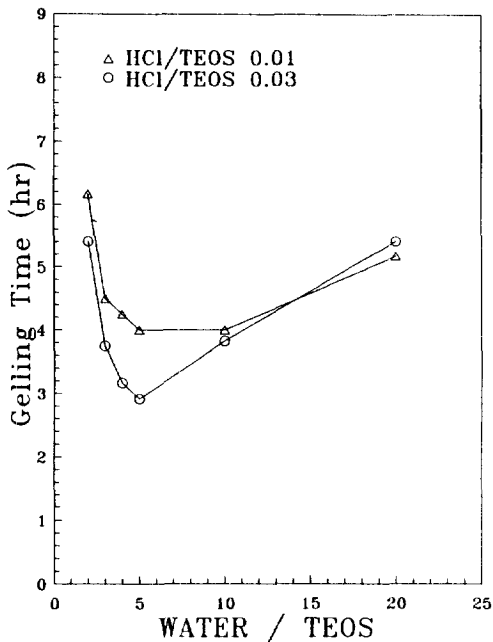


Fig. 2. Relationship between gelling time and water content for different HCl contents.

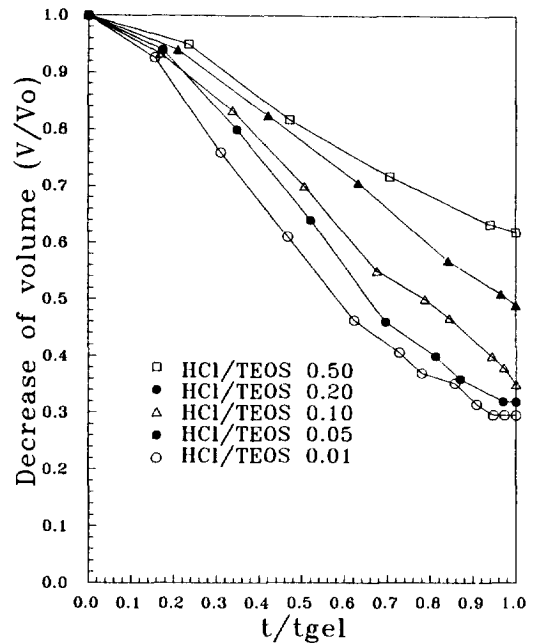


Fig. 3. Variation of the volume of the solutions with different HCl/TEOS molar ratios.

간이 더 짧은 것으로 나타나는데 이는 같은 양의 물에 대하여 촉매인 HCl의 첨가량에 따라 반응속도가 달라지기 때문이다. 촉매의 양이 용액의 방사성에 미치는 영향은 다음절에서 자세히 다루기로 한다.

3-2. 산 양의 효과

HCl은 가수분해 및 중축합반응의 촉매로서 작용하는데 촉매를 전혀 가해 주지 않은 용액에서는 전혀 반응이 진행되지 않아 촉매첨가의 중요성을 알 수 있었다. Table 2에서는 이전의 물 양 변화 실험에서 방사성을 나타내는 데 있어 최적 조건으로 결정된 TEOS:H₂O:

Ethanol 물비 1:2:2의 일정조건에서 HCl/TEOS 물비를 0.004-0.5로 변화시켰을 때의 HCl 양이 방사성에 미치는 영향을 나타내고 있다. 이 물비가 0.1까지의 용액들(No. 9-15)은 좋은 방사성을 나타내나 이 물비가 0.2이상으로 과량의 산이 첨가된 경우(No. 16-18)에서는 방사성을 보이지 않음을 알 수 있었다. HCl의 양이 과량으로 첨가된 경우 방사성을 보이지 않는 이유는 아직 명확히 규명되지 않았으나, H₂O/TEOS 물비 2로 용액 중에 선형고분자가 생성될 조건에서도 첨가된 산의 양의 대소가 반응 메커니즘에 영향을 미쳐 결과적으로 용액 중의 고분자의 형상에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Table 2. Possibility of fiber drawing for the solutions with different HCl/TEOS molar ratios

Solution no.	Compositions(molar ratio)				Fiber drawing	Fiber length	Maintenance time of spinnability
	TEOS	Water	Ethanol	HCl			
9	1	2	2	0.004	Yes	20 cm	20 min
10	1	2	2	0.007	Yes	25 cm	20 min
11	1	2	2	0.01	Yes	30 cm	30 min
12	1	2	2	0.02	Yes	20 cm	20 min
13	1	2	2	0.03	Yes	10 cm	15 min
14	1	2	2	0.05	Yes	10 cm	15 min
15	1	2	2	0.10	Yes	15 cm	15 min
16	1	2	2	0.20	No	-	-
17	1	2	2	0.30	No	-	-
18	1	2	2	0.50	No	-	-

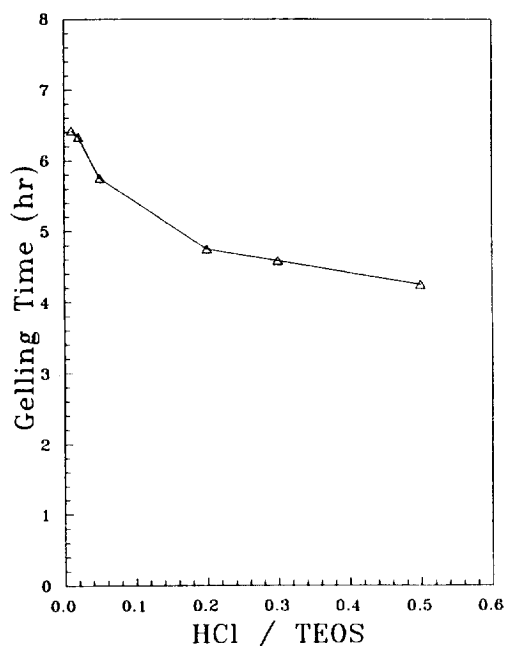


Fig. 4. Relationship between gelling time and HCl content for the solutions with relatively rich HCl contents.

즉 산의 양이 상대적으로 적은 경우에는 선형고분자가 생성되나, HCl/TEOS 몰비가 0.2이상으로 과량의 산이 첨가된 경우에는 가지고분자가 형성되어 방사성을 잃는 것이 아닌가 생각된다. 이러한 사실을 간접적으로 확인해 보기 위해 Table 2의 용액들의 반응시간에 따른 부피변화를 Fig. 3으로 도시해 보았다. 방사성을 보이는 조성인 HCl/TEOS 몰비 0.01, 0.05, 0.10인 용액들(No. 11, 14, 15)의 겔화부피는 40% 이하인데 반해 방사가 불가능한 조성들인 HCl/TEOS 몰비 0.2, 0.5인 용액들(No. 16, 18)에서는 50% 이상의 겔화부피를 보여주었다. 이러한 사실은 물 양 변화의 결과인 Fig. 1에서처럼 산 양이 적게 첨가된 용액에서는 선형고분자가 생성되는 반면, 과량의 산이 첨가된 경우에는 가지고분자가 생성되어 입체장애효과 때문에 겔화부피에 차이를 나타내고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 4에서는 Table 2의 경우에 있어 HCl/TEOS 몰비를 0.01-0.50까지 변화시킨 용액들(No. 11-18)의 겔화시간을 나타내었다. 전체적으로는 HCl의 양을 증가 시킴에 따라 겔화 시간이 짧아지는 경향을 보이고 있는데, 이는 높은 산성 영역에서 SiOH의 중합반응속도가 산 촉매에 의한 H⁺의 농도에 비례하므로[12] HCl의 양이 증가할수록 겔화시간이 단축되는 것으로 추정된다. 그러나 HCl/TEOS 몰비가 0.004-0.03인 비교적 HCl의

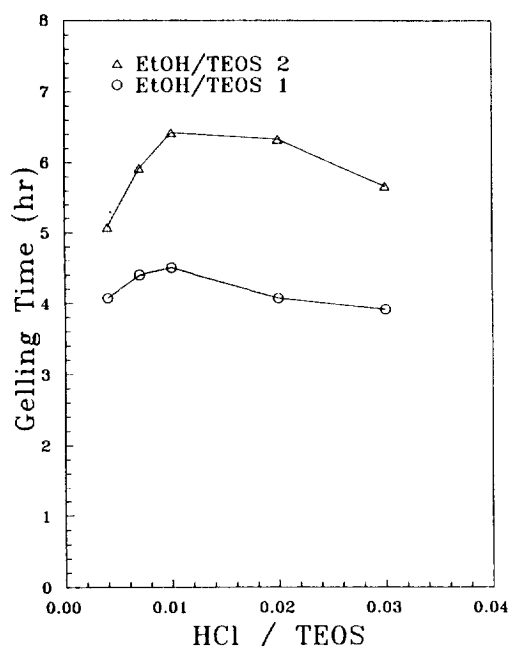


Fig. 5. Relationship between gelling time and HCl content for the solutions with relatively poor HCl contents.

양이 적은 영역(No. 9-13)에 대해 겔화시간을 조사한 Fig. 5에서는 Fig. 4에서와는 달리 최대 겔화시간을 보여주고 있다. 즉 겔화시간은 HCl 양에 따라 증가하다가 HCl/TEOS 몰비 0.01 근방에서 최대가 되었다가 다시 HCl 양 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 경향은 silicic acid sol의 겔화시간 곡선과 비슷한 양상[13]을 보이고 있으며 이것은 TEOS로부터 가수분해된 용액의 겔화속도는 주로 졸의 정전기적 성격에 좌우된다는 것을 암시한다. 즉 HCl/TEOS 몰비가 0.01인 조성은 Si의 IEP(isoelectric point)근처가 되므로(즉 silicic acid sol에서의 pH 2 상태) Si의 표면전하가 거의 0이 되어 중축합반응이 진행되기 힘들므로 가장 긴 겔화시간을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 이 조성의 용액은 Table 2에서 알 수 있듯이 생성된 섬유의 길이가 30 cm로 가장 길고 또한 방사성 유지시간이 30분으로 가장 길므로 섬유의 방사가능성과 방사안정성이 가장 우수하다.

3-3. Alcohol 양 및 종류의 영향

중요한 반응물질인 TEOS와 H₂O가 서로 섞이지 않으므로 이 둘을 서로 섞어주기 위한 공통용매의 기능 외에도 alcohol은 용액의 방사성에 큰 영향을 미친다. Table 3에서는 앞의 연구에서 가장 방사성이 현저한

Table 3. Possibility of fiber drawing for the solutions with different alcohol contents

Solution no.	Solvent	Compositions(molar ratio)				Fiber drawing	Fiber length	Maintenance time of spinnability
		TEOS	Water	Ethanol	HCl			
19	Methanol	1	2	1	0.01	Yes	15 cm	10 min
20	Methanol	1	2	2	0.01	Yes	15 cm	20 min
21	Methanol	1	2	4	0.01	Yes	15 cm	10 min
22	Methanol	1	2	7	0.01	Yes	15 cm	10 min
23	Methanol	1	2	10	0.01	Yes	15 cm	10 min
24	Ethanol	1	2	1	0.01	Yes	15 cm	20 min
25	Ethanol	1	2	2	0.01	Yes	30 cm	30 min
26	Ethanol	1	2	4	0.01	Yes	20 cm	30 min
27	Ethanol	1	2	10	0.01	Yes	20 cm	40 min
28	n-Propanol	1	2	1	0.01	No	-	-
29	n-Propanol	1	2	2	0.01	No	-	-
30	n-Propanol	1	2	4	0.01	No	-	-

경우인 TEOS : H₂O : HCl=1 : 2 : 0.01의 조성에 대해 alcohol 양 및 종류를 변화시킬 때의 용액의 방사성을 나타내었다. 용매로 methanol과 ethanol이 사용되었을 경우에는 용매의 양에 상관없이 방사성을 나타냈으나, n-propanol이 사용되었을 경우에는 거의 방사성을 나타내지 못하였다. 또한 methanol과 ethanol의 두 경우를 비교해 볼 때 methanol의 경우보다는 ethanol의 경우가 방사성 유지시간이 긴 것을 알 수 있어 용매로서 ethanol이 사용될 때 가장 좋은 방사성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이것은 출발물질인 metal alkoxide가 다른 alkyl group을 포함한 alcohol 내에서 가수분해될 때 alkoxide와 alcohol의 alkyl group 사이에 치환이 일어나는 transesterification반응[14]이 일어나 용액의 방사성을 방해하기 때문으로 추정된다.

Fig. 6은 TEOS : H₂O : HCl=1 : 2 : 0.01의 조성하에서 alcohol의 종류와 몰비를 변화시켰을 때의 겔화시간을 나타낸 그림이다. 모든 종류의 alcohol에 대해 alcohol 양이 많아질수록 겔화시간은 길어지는데 이것은 용매로 쓰인 alcohol양이 많아질수록 용액이 희석되므로 겔화되는 데 걸리는 시간이 길어진다고 볼 수 있다. 한편 같은 양의 alcohol에 대해서는 n-propanol>ethanol>methanol의 순서로 겔화시간이 길어지는 것을 알 수 있는데 이것은 방사가능한 상태에 이르는 시간이 methanol을 용매로 사용시 가장 짧아진다는 것을 의미한다. 이것의 원인은 methanol의 비등점(64.7℃)이 다른 alcohol(ethanol 78.3℃, n-propanol 97.2℃)보다 낮기 때문에 90℃로 유지된 건조기의 숙성온도하에서 가장 빨리 용매의 증발이 일어났기 때문이다.

3-4. 반응온도의 영향

상온에서 숙성한 용액에서도 섬유화가 가능한지를

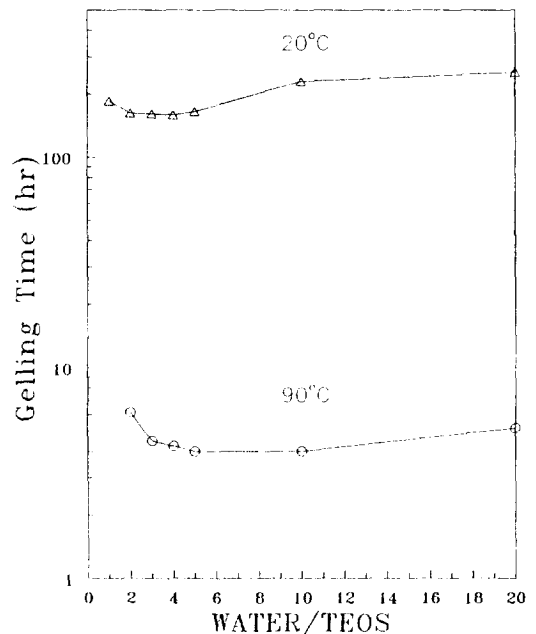
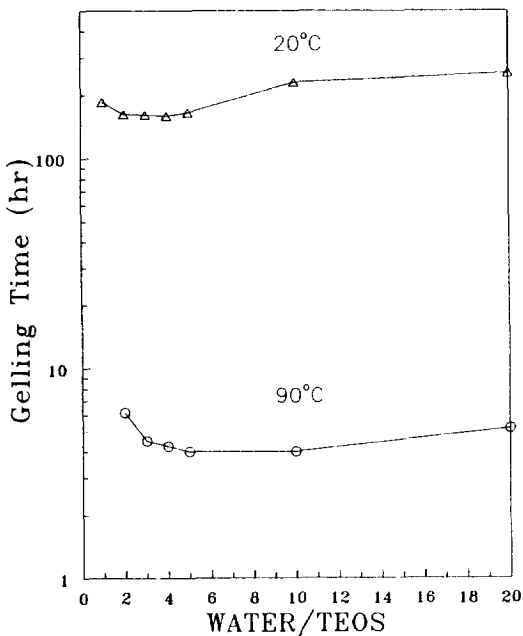


Fig. 6. Change of gelling time of the solutions with different alcohol/TEOS molar ratios.

알기 위해 Table 4에서 TEOS : ethanol : HCl=1 : 2 : 0.01의 기본조성하에서 TEOS에 대한 물량의 비를 1-20 까지 변화시키면서 상온에서 반응한 각 용액의 방사성을 조사해 보았다. 90℃에서 숙성한 경우인 Table 1의 결과와 비교해 볼 때 방사성을 나타내는 최대 물비는 H₂O/TEOS=3으로 같았으나 90℃ 숙성시에는 물 양이 적어 방사성을 보이지 않았던 H₂O/TEOS 물비 1과 1.5 인 용액에서도 섬유화가 가능해 방사성을 나타내는 영역이 넓어진 것을 확인할 수 있었다. 이것의 원인으로는

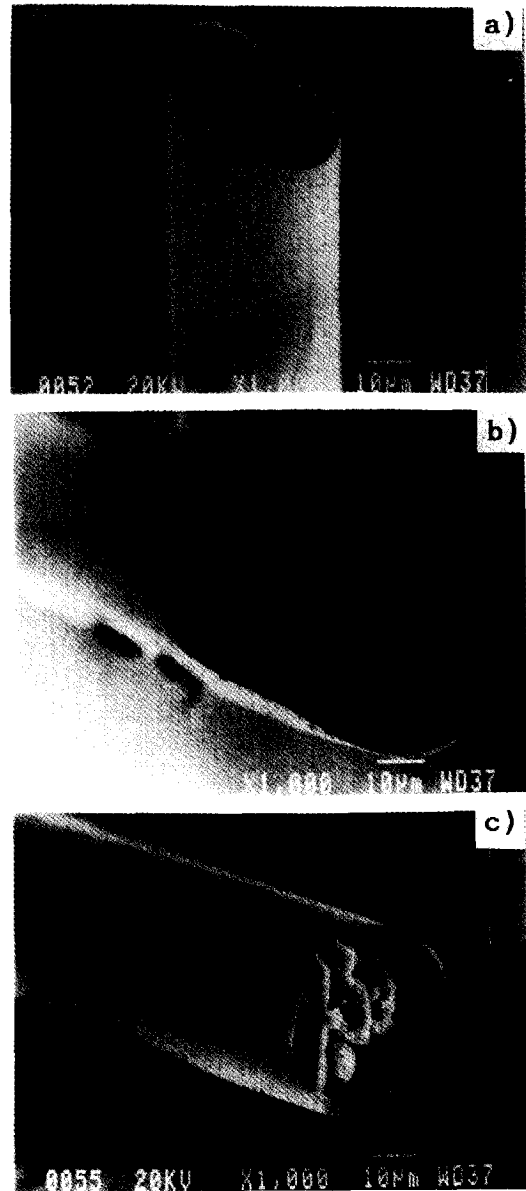
Table 4. Possibility of fiber drawing for the solutions aged in the room temperature

Solution no.	Compositions(molar ratio)				Fiber drawing	Fiber length
	TEOS	Water	Ethanol	HCl		
31	1	1	2	0.01	Yes	1 m
32	1	1.5	2	0.01	Yes	1 m
33	1	2	2	0.01	Yes	1 m
34	1	3	2	0.01	Yes	30 cm
35	1	4	2	0.01	No	-
36	1	5	2	0.01	No	-
37	1	10	2	0.01	No	-
38	1	20	2	0.01	No	-

**Fig. 7.** Change of gelling time of the solutions with different H₂O/TEOS molar ratios at 20°C and 90°C.

상온에서 반응시에는 90°C의 경우에 비해 물의 증발이 적으므로 90°C의 경우 물의 증발로 인해 물의 절대량이 적어져 섬유화가 불가능했던 조성까지도 섬유화가 가능해진 것으로 설명된다. 또한 인상가능한 섬유의 최대길이도 상온에서 숙성시에는 1m까지 얻을 수 있어 90°C 숙성시 보다 우수한 방사특성을 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 숙성온도의 변화에 따른 겔화시간의 변화를 나타낸 그림으로 반응온도가 상승함에 따라 겔화시간이 급속히 짧아짐을 알 수 있다. 이 그림에서 주목되는 것은 반응온도의 변화에 따라 겔화시간의 order가 달라지는 것으로 산업적으로 silica섬유를 생산시 반응온도를 조절함에 의해 방사가능한 상태에 도달하는데 걸리는 시

**Fig. 8.** SEM images of cross-section of silica fibers with compositions of (a) H₂O/TEOS molar ratio of 1.0, (b) H₂O/TEOS molar ratio of 1.5 and (c) H₂O/TEOS molar ratio of 3.0.

간을 줄일 수 있으며, 생산공정 중 섬유인출시간을 연장하는 것이 가능하다는 것을 암시하고 있다.

3-5. 섬유의 미세구조 관찰

이상에서 다룬 여러 변수들이 제조된 silica섬유의 단면모양에 미치는 영향을 확인하기 위해 단면모양을 주

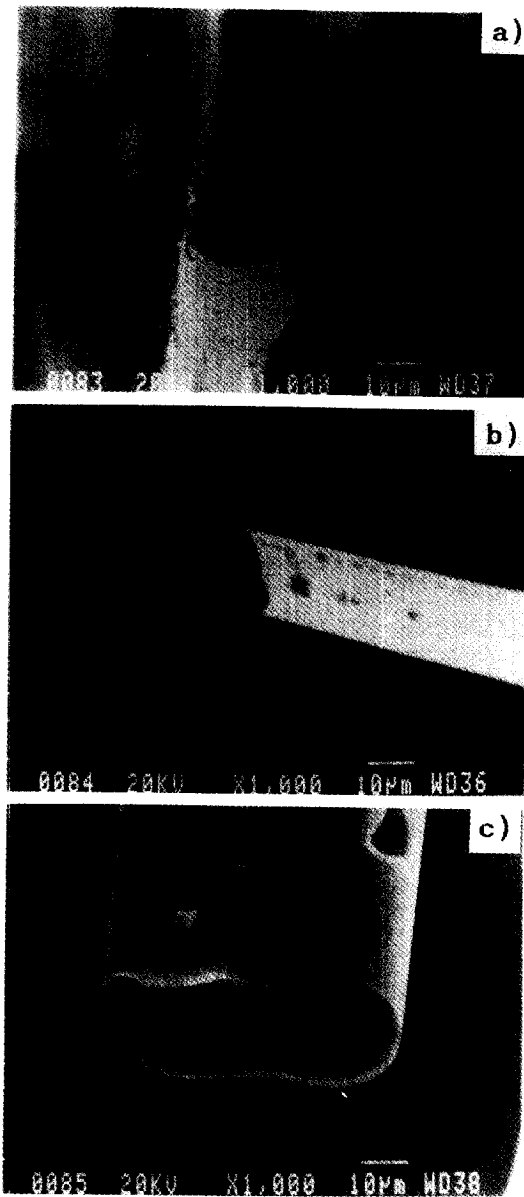


Fig. 9. SEM images of cross-section of silica fibers with compositions of (a) Ethanol/TEOS molar ratio of 1, (b) Ethanol/TEOS molar ratio of 2 and (c) Ethanol/TEOS molar ratio of 4.

사전자현미경으로 관찰하였으며, 섬유들의 크기의 비교를 위해 모두 1000배로 촬영하였다. 전반적으로 졸-겔 공정에 의해 제조된 silica섬유의 단면은 타원형을 보여주고 있어 용융법으로 제조된 섬유의 단면이 원형인 것과는[15] 큰 차이점을 보였다. Fig. 8은 Table 4의 용액 중 방사성을 보이는 조성인 $H_2O/TEOS$ 몰비 1,

1.5, 3의 용액들(No. 31, 32, 34)에 대한 단면 모양이다. 물 양이 상대적으로 적은 경우에는($H_2O/TEOS$ 몰비 1, 1.5) 타원형의 구조를 보여주나 물 양이 상대적으로 많은 $H_2O/TEOS$ 몰비 3의 용액에서 제조된 섬유는 거의 원형 단면을 보여주고 있다. 이것은 이전 연구자인 Sakka의 결과[5]와 일치된 경향을 나타내었으며 이것의 원인은 Sakka의 주장처럼 섬유방사시 휘발성분의 증발과 관계있는 것으로 생각된다. 즉 섬유방사시 졸상태의 섬유는 휘발성분의 증발로 부피가 수축되면서 겔섬유가 되는데 이 때 휘발성분의 증발은 섬유의 표면부터 일어나므로 겔섬유는 표면부터 고화된다. 섬유내부로부터의 용매의 증발과 이에 따른 섬유내부의 수축은 섬유의 표면이 고화된 후 일어나므로 섬유의 표면이 충분히 고화된 경우에는 섬유의 단면은 원형을 유지하지만, 그렇지 못한 경우에는 섬유내부로부터의 휘발성분의 증발과 그에 따른 섬유내부의 수축으로 섬유의 단면은 변형이 일어난다. 물 함량이 상대적으로 많은 조성에서는 용액 내에서 가수분해 및 중축합반응이 촉진되어 가교도가 큰 고분자가 생성되어 겔구조가 치밀해지므로, 방사시 섬유의 표면이 충분히 고화되어 겔섬유가 원형 단면을 유지한다고 판단된다.

용매인 ethanol 양의 변화에 따른 섬유 단면의 변화를 알기 위해 Fig. 9에 Table 3에서 방사성을 보였던 조성들인 ethanol/TEOS 몰비 1, 2, 4의 용액(No. 24-26)으로부터 제조되었던 섬유들의 단면을 나타내었는데 용매의 양에 상관없이 모두 타원형의 단면을 나타내고 있다.

4. 결 론

출발 물질인 TEOS에 용매인 alcohol을 가한 후 촉매인 HCl과 적정량의 물을 가해 상온에서 가수분해를 시킨 후 건조기에서 $90^\circ C$ 로 숙성시키면서 조성 변화에 따른 용액의 방사성을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 가해진 물의 양이 출발 물질인 TEOS에 대해 대략 2배인 용액에서 좋은 방사성을 나타내었다. 이보다 물 양이 적은 경우에는 겔화가 되지 않았고, 가해진 물의 양이 TEOS에 대해 4배이상인 용액에서는 방사성을 보이지 않고 겔화되었다.

(2) 위의 결과에서 방사성을 보이는 조성인 $H_2O/TEOS$ 몰비 2인 경우에서 HCl/TEOS 몰비를 0.004-0.50 까지 HCl의 양을 변화시키면서 섬유인상 가능성을 조사한 결과 몰비 0.10까지의 용액에서는 방사성을 보였으나 몰비가 0.2이상으로 과량의 산이 첨가된 용액에서는 섬유를 인상할 수 없었다.

(3) (1), (2)의 실험결과 우수한 방사성을 나타낸 경우인 TEOS : H₂O : HCl = 1 : 2 : 0.01인 조성에서 용매인 alcohol의 종류 및 양을 변화시키면서 실험결과 ethanol의 경우가 methanol이나 n-propanol을 용매로 사용한 경우보다 더 좋은 방사성을 나타내었으며, ethanol의 경우에는 alcohol 양이 방사성에 큰 영향을 미치지 못했다.

(4) 상온에서 숙성을 시켰을 경우에는 90°C에서 숙성을 시켰을 경우보다 방사성을 나타내는 물 양의 범위가 넓어졌다.

(5) 방사성을 나타내는 조성 중 물 양이 비교적 큰 경우인 H₂O/TEOS 몰비 3인 용액에서 얻어진 섬유의 단면은 원형의 단면을 가진 반면 물 양이 적은 H₂O/TEOS 몰비 1과 1.5의 용액은 타원형의 단면을 나타내었다. 한편 H₂O/TEOS 몰비 2인 용액에서 ethanol의 양을 변화시켜가며 실험한 결과 용매 양에 관계없이 모두 타원형의 단면을 나타내었다.

감 사

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 김병호: "유리공학", 청문각, 서울(1988).
2. Mackenzie, J. D.: "Ultrastructure Processing of

- Glasses, Ceramics and Composites", Wiley, New York(1984).
3. Wenzel, J.: *J. Non-Crystal. Solids*, **73**, 693(1985).
4. Mackenzie, J. D.: *J. Non-Crystal. Solids*, **48**, 1(1982).
5. Sakka, S. and Kamiya, K.: "Emergent Process Methods for High Technology Ceramics", North-Holland, New York(1984).
6. Kamiya, K., Sakka, S. and Mizutani, M.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**, 614(1976).
7. Sakka, S.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 91(1984).
8. Kamiya, K. and Yoko, T.: *J. Materials Science*, **21**, 842(1986).
9. Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science", Academic, San Diego(1990).
10. Sakka, S., Kamiya, K. and Kato, T.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 555(1980).
11. Sakka, S. and Kamiya, K.: *J. Non-Crystal. Solids*, **48**, 31(1982).
12. Boonstra, A. H. and Bernards, T. N. M.: *J. Non-Crystal. Solids*, **105**, 207(1988).
13. Iler, R. K.: "The Chemistry of Silica", Wiley, New York(1979).
14. Brinker, C. J., Keefer, K. D., Schaefer, D. W., As-sink, R. A., Kay, B. D. and Ashley, C. S.: *J. Non-Crystal. Solids*, **63**, 45(1984).
15. Taneda, N., Matsuzaki, K. and Arai, D.: Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., **38**, 309(1988).