

Sol-Gel법에 의해 제조된 실리카 졸의 방사성과 유변학적 특성

(I) 물량 및 촉매효과

송기창[†] · 정인재^{*}

건양대학교 화학공학과

^{*}한국과학기술원 화학공학과

(1995년 9월 2일 접수, 1995년 11월 22일 채택)

Spinnability and Rheological Properties of Silica Sols Prepared by the Sol-Gel Method

(I) Effects of H₂O Content and Catalysts

Ki Chang Song[†] and In Jae Chung^{*}

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan, Korea

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

(Received 2 September 1995; accepted 22 November 1995)

요 약

Sol-Gel법에 의해 제조된 실리카 졸의 유변학적 특성을 출발용액의 물량 및 촉매 종류의 함수로써 조사하였다. 염산 촉매하에서 적은 양의 물[H₂O/Si(OC₂H₅)₄=2]로 제조된 실리카 졸은 10P 이상의 고점도 상태에서 뉴튼유체거동을 보였고 섬유 인출이 가능하였다. 반면에 많은 양의 물[H₂O/Si(OC₂H₅)₄=15]이나 수산화암모늄 촉매하에서 제조된 실리카 졸은 10P 이상의 고점도 상태에서 Thixotropic 거동을 보였으며 방사성을 보여주지 못했다.

Abstract—The rheological properties of silica sols prepared from the Sol-Gel method have been investigated as a function of H₂O content and the types of catalysts of the starting solution. The silica sol with a small water content[H₂O/Si(OC₂H₅)₄=2] under HCl catalyst shows a Newtonian behavior and a spinnability above the viscosity of 10 P. On the other hand, the silica sol hydrolyzed with a large water content[H₂O/Si(OC₂H₅)₄=15] or catalyzed by NH₄OH exhibits a thixotropic behavior and no spinnability even though the viscosity is high enough(above 10 P).

Key words: Sol-gel, Silica Sols, Spinnability, Viscosity

1. 서 론

Sol-Gel법은 금속의 유기 및 무기화합물의 용액을 겔화시키고 겔의 열처리를 통하여 산화물 고체를 제조하는 방법으로 분자단위의 구조를 조절할 수 있는 초미세구조공정(Ultra Structure Processing)을 통하여 fiber, film, powder 및 monolith 등의 제조가 가능한 저온 합성법이므로 최근 상당한 관심을 끌고 있는 분야이다[1].

Sol-Gel법에 의한 실리카 섬유의 제조공정은 출발물질인 Tetra Ethyl Ortho Silicate[Si(OC₂H₅)₄, 이하 TEOS로 약칭]에 물, 알코올 및 소량의 촉매를 첨가시켜 균질한 용액으로 만든 후, 실온에서 반응시키면 TEOS의 가수분해 및 중축합 반응이 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 실리카유리섬유를 제조하게 된다[2-4]. 이 때 모든 조성의 출발용액이 반드시 방사성을 나타내는 것은 아니며 합성된 졸의 조성이 섬유를 방사하기에 적합하여야 한다. 합성된 실리카 졸의 방사성 여부는

TEOS의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 생성되는 졸 중의 polysiloxane 고분자의 구조차이에 의해 결정되며, 또한 이 고분자구조는 출발용액 중의 물량, 촉매의 종류, 알코올의 종류 및 반응온도와 같은 여러 변수들에 의해 영향을 받게 된다[5].

한편 졸의 유변학적 특성에 관한 연구는 졸-겔전이 동안에 수반되는 가수분해와 중축합 반응에 대한 정보를 제공하여 줄 뿐 아니라 섬유제조시 겔섬유의 직경 변화와 같은 제조공정을 제어할 수 있으므로 중요하다[6]. 특히 섬유제조시 실리카 졸의 전단속도(shear rate) 변화에 따른 점도변화와 같은 유변학적 특성을 조사하게 되면 고분자구조에 관한 정보를 얻을 수 있게 되고, 이로부터 섬유의 방사성을 예측할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 TEOS에 대한 물 및 촉매의 물비 등의 반응 조건을 변화시켜 제조된 실리카 졸의 방사성여부를 조사하고, 이 때 방사성을 보이는 용액과 그렇지 못한 용액의 유변학적 특성차이를 조사함으로써, 졸의 유변학적 거동으로부터 섬유의 방사성 여부를 예측할 수 있는 기준을 얻고자 한다.

2. 실험

2-1. 실리카 졸의 합성

출발물질로서 Aldrich사 제조의 98% TEOS를 사용하였다. 먼저 일정한 물수의 TEOS를 유리비커에 담고 에탄올을 첨가해 TEOS를 희석시켰다. 이 TEOS-Alcohol계에 미리 준비한 촉매와 물의 혼합용액을 뷰렛을 사용해 조금씩 적가하면서 상온에서 자석식교반기를 사용해 1시간 동안 가수분해시켰다. 가수분해가 끝난 용액은 60°C로 유지되는 건조 오븐에 넣어 개방상태로 숙성시킴에 의해 중축합 반응을 진행시켰으며, 숙성 중인 졸을 일정시간마다 채취해 점도를 측정하였다.

2-2. 유변학적 특성 측정

용액의 점도는 Coaxial Cylinder Viscometer(VT500, Haake)를 사용해 30°C의 정온하에서 측정하였다. 졸의 전단속도에 따른 점도 변화를 나타내는 흐름곡선(flow curve)은 전단속도를 0부터 최대값까지 1분 동안에 증가시켰다가 즉시 0까지 같은 시간에 감소시킴에 의해 측정되었다.

2-3. 용액의 방사성 측정

용액의 방사성은 직경 8 mm의 유리봉을 용액에 넣었다가 손으로 유리봉을 들어올릴 때 섬유가 인상되는지의 여부로 결정되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 물량의 효과

Fig. 1은 TEOS에 대한 에탄올의 물비를 2로, 촉매인 염산의 물비를 0.01로 고정시킨 후 물의 양을 변화시킨 용액들의 숙성시간 경과에 따른 점도 변화를 나타낸 그림이다. 용액의 점도는 초기에는 완만히 증가하다가 일정시간 경과 후 급격한 점도 증가를 보이는데, 이는 가수분해 및 중축합 반응의 부산물인 물이나 알코올의 증발로 인해 용액 내의 polysiloxane 고분자 사이의 결합이 일어나 부분적으로 겔이 형성되기 때문이다. 일반적으로 겔화점은 졸이 담긴 용기를 기울였을 때 더 이상 유동성이 없는 시간으로 정의되지만[7], 유변학적으로도 졸의 점도가 급격하게 변하는 시점으로 정의될 수 있다[8, 9]. 전반적으로 TEOS에 대한 물량이 증가됨에 따라 가수분해 및 중축합 반응이 촉진되므로 겔화가 일찍 진행되는 경향을 이 그림에서 알 수 있지만, H₂O/TEOS 몰비 15인 용액에서는 과량의 물로 인한 희석효과로 가수분해 및 중축합 반응이 지연되어 겔화시간이 오히려 H₂O/TEOS 몰비 10인 용액보다 증가되는 경향을 보였다. 한편 H₂O/TEOS 몰비가 1인 용액에서는 반응계에 공급되는 물의 절대량이 적어 가수분해 및 중축합 반응이 충분히 일어나지 못하므로 점도의 변화가 급격히 증가되지 않음을 알 수 있다. 모든 조성의 출발용액이 반드시 방사성을 보이는 것은 아니고, 용액의 조성이 섬유를 뽑아내기에 적당해야 한다. 용액의 방사성은 유리막대를 용액에 담겼다가 인상해 봄으로써 확인할 수 있었다. 물량을 변화시킨 위의 용액 중에서 H₂O/TEOS 몰비 2인 조성만이 점도 10-400 P 영역에 걸쳐 방사성을 보였다. 이에 대해서는 Sakka와 Kamiya[8]가 물함량이 낮은 용액에서는 가수분해-중축합과정 중에 선형고분자(linear polymer)가 생성되어 섬유를 뽑을 수 있는 반면, 물함량이 높은 용액에서는 가지고분자(branched polymer)가 생성되어 방사성을 보이지 못한다고 주장한 바 있다.

Fig. 1에서 방사성을 보였던 용액과 그렇지 못한 용액의 유변학적 특성의 차이점을 조사하기 위해, Fig. 2(a), (b)에 TEOS:Ethanol:HCl의 물비를 1:2:0.01로 고정하고 H₂O/TEOS몰비를 각각 2와

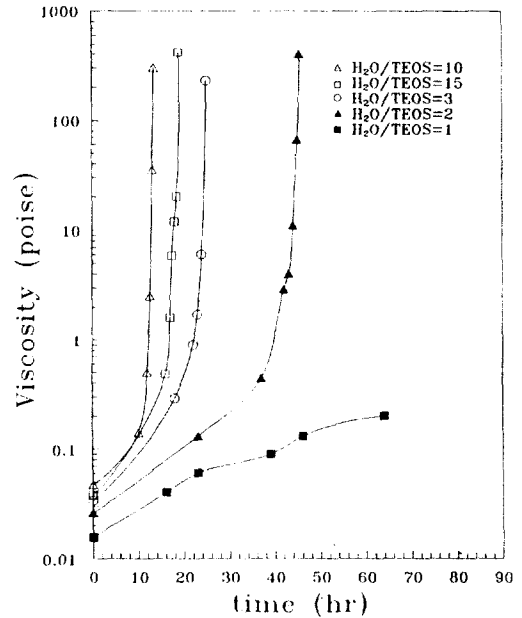


Fig. 1. Variation of the viscosity of silica sols with various H₂O/TEOS molar ratios as a function of aging time. Viscosity was measured at shear rate of 10 sec⁻¹.

15로 변화시킨 용액의 여러 숙성시간에 있어서의 전단속도와 점도와의 관계를 나타내는 흐름곡선을 도시하였다. Fig. 2(a)의 낮은 물함량(H₂O/TEOS 몰비 2)으로 제조된 용액의 점도거동을 살펴보면 약 10-100 P 영역의 높은 점도에서도(숙성시간 44시간과 45시간) 전단속도 변화에 따라 점도가 변하지 않는 뉴턴유체(Newtonian fluid) 거동을 보여주고 있으며, 겔화직전인 숙성시간 45.5시간에서야 전단속도에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 거동을 보여주고 있다. 한편 용액의 방사성은 숙성시간 44시간에서 45.5시간까지의 1.5시간 동안 유지되었으며, 이 조건하에서 이 용액들의 흐름곡선상의 특징은 점도 10 P 이상의 고점성 상태에서 뉴턴유체 혹은 약한 shear thinning 거동을 보이는 용액들이 방사성을 나타내는 것을 알 수 있다. 반면에 Fig. 2(b)의 물 함량이 많은 조건(H₂O/TEOS 몰비 15)으로 제조된 용액에 있어서는 숙성시간 17시간의 1 P 근처의 점도값을 갖는, 상대적으로 저점성의 용액에서도 이미 shear thinning을 나타내었다. 또한 이전의 Fig. 2(a)에서 용액의 방사성을 판단하는데 중요한 점도 영역이었던 점도 10 P 이상의 조건에서는 일정한 전단속도에서 시간에 따라 점도가 감소하는 thixotropic 거동을 보여주고 있으며, 전점도 영역에 걸쳐 용액은 방사성을 보여주지 못했다. 이러한 결과는 물량이 적은 경우와 물량이 많은 경우에 있어서 용액 중에 각기 다른 형태의 고분자가 생성되어 겔화 메커니즘이 달라지기 때문으로 사료된다.

Fig. 3에서는 위의 사실을 도식적으로 설명하기 위하여 실리카 졸 중에 생성된 선형고분자(linear polymer)와 가지고분자(branched polymer)의 겔화메커니즘을 나타내었다. Sakka와 Kamiya[8]가 지적했듯이 [H₂O]/[TEOS]=2의 물량이 적은 조건하에서는 반응의 초기에 용액 중에 선형고분자가 생성되며, 숙성시간이 지남에 따라 용액 중의 용매의 증발이 일어나 농축되면서 용액의 점도가 상승하게 된다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 이 때의 점도 증가의 원인은 선형고분자들 사이의 접촉에 의한 3차원적인 망목구조(network)의 형성 때문이 아니라 주로 용액의 농축에 의한 점도 상승으로 생각된다. 따라서 전단속도의 증가는 용액의 점도를 크게 변화시키지 못하므로 10 P 이상의 높은 점도에서도 뉴턴유체 혹은 약한 shear thinning 거동을

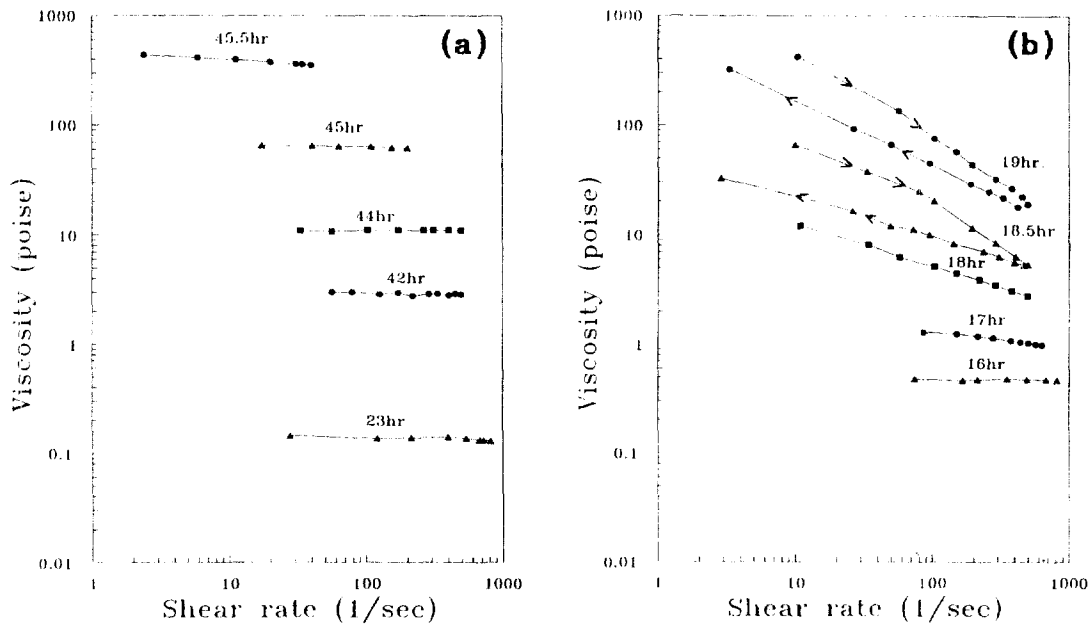


Fig. 2. Viscosity measured at various shear rates in the silica sols with compositions of (a) $H_2O/TEOS$ molar ratio of 2 and (b) $H_2O/TEOS$ molar ratio of 15.

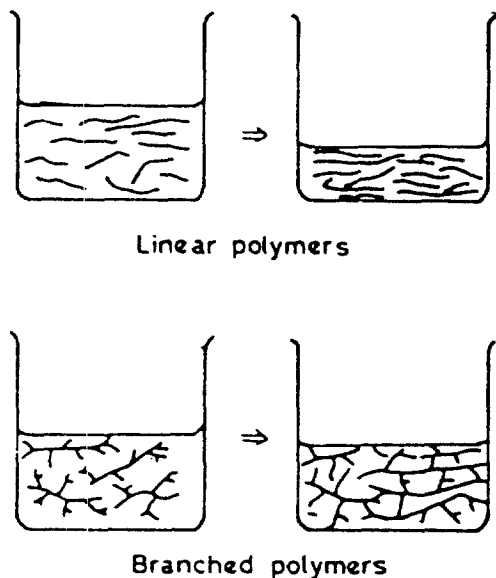


Fig. 3. Schematic gelling mechanisms of silica sols containing linear and branched polysiloxane polymers.

보이게 된다. 반면에 $[H_2O]/[TEOS]=15$ 의 물량이 많은 조건에서는 가지고분자가 생성되며, 숙성시간이 지남에 따라 용액의 점도가 상승하게 되는데 이 때의 점도증가의 원인은 Fig. 3으로 추론되듯이 가지고분자끼리의 접촉에 의한 3차원적인 망목구조의 덩어리들의 생성 때문으로 사료된다. 따라서 전단속도가 증가됨에 따라 이 덩어리들이 원래의 가지 고분자로 분리되어 점도가 감소되며, 다시 전단속도가 감소될 때 분리되었던 가지고분자들이 처음의 덩어리 상태로 회복되지 못하므로 점도가 가역적으로 회복되지 못해 유변학적으로 thixotropic 거동을 보이게 된다.

3.2. 촉매 염산량의 효과

Fig. 4에서는 앞절에서의 물량변화 실험에서 방사성을 나타내는데

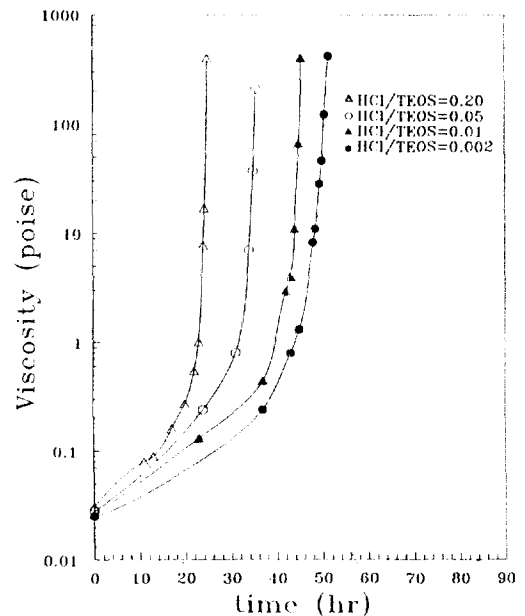


Fig. 4. Variation of the viscosity of silica sols with various $HCl/TEOS$ molar ratios as a function of aging time. Viscosity was measured at shear rate of 10 sec^{-1} .

있어 최적 조건으로 결정된 $TEOS:H_2O:Ethanol$ 몰비 1:2:2의 일정조건에서 $HCl/TEOS$ 몰비를 0.002-0.20으로 변화시켜 제조된 용액들의 숙성시간에 따른 점도변화를 나타내고 있다. 이 그림을 통해 염산의 양이 많을수록 겔화시간이 짧아지는 것을 알 수 있는데 이것은 염산이 가수분해 및 중축합 반응의 촉매역할을 하므로 염산의 양이 많아질수록 반응이 촉진되기 때문으로 생각된다. 또한 산의 함유량이 다른 각 용액들의 방사성을 살펴본 결과 $HCl/TEOS$ 몰비가 0.002, 0.01, 0.05인 용액들은 좋은 방사성을 나타내었으나 염산이 과량으로 첨가된 $HCl/TEOS$ 몰비 0.20인 경우에는 방사성을 나타내지 못했다. 이것은 송과 정[5]이 지적했듯이 물량이 $H_2O/TEOS$ 몰비

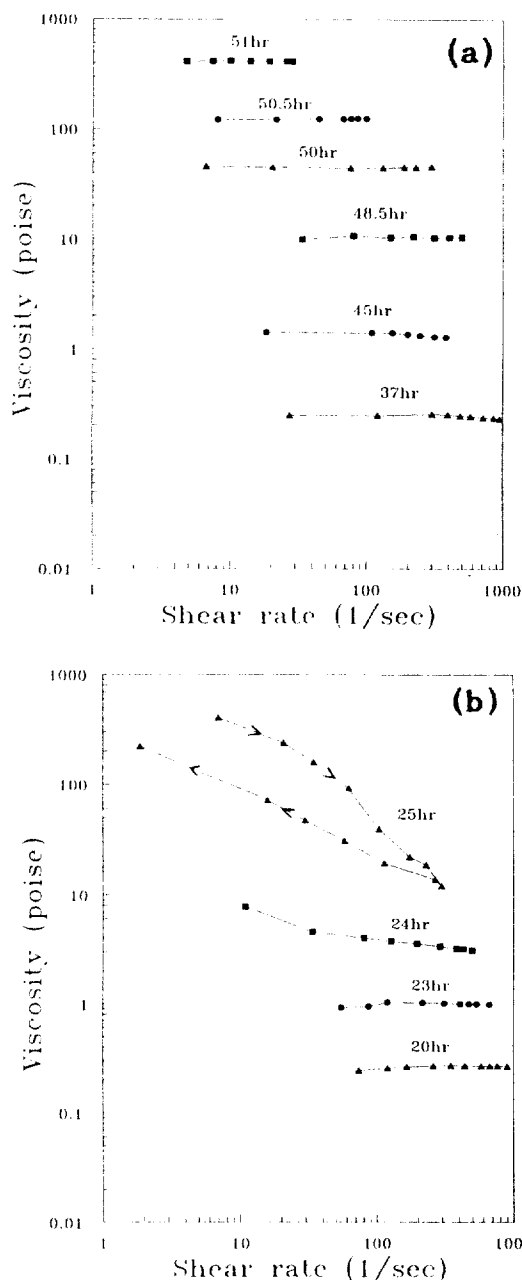


Fig. 5. Viscosity measured at various shear rates in the silica sols with compositions of (a) HCl/TEOS molar ratio of 0.002 and (b) HCl/TEOS molar ratio of 0.20.

2로 용액 중에 선형고분자가 생성될 조건에서도 첨가된 염산량의 대 소가 반응메카니즘에 영향을 미쳐 결과적으로 용액 중의 고분자 형태에 영향을 미치는 것으로 추측된다. 즉, 염산의 양이 적게 첨가된 용액에서는 선형고분자가 생성되는 반면, 과량의 산이 첨가된 경우에는 급속한 가수분해 및 중축합 반응의 진행으로 가지고분자가 생성되기 때문으로 사료된다.

Fig. 5에서는 Fig. 4의 염산량이 각기 다른 용액들에 대해 전단속도에 대한 점도의 변화를 숙성시간 별로 측정하여 나타내었다. Fig. 5(a)의 $[HCl]/[TEOS]=0.002$ 의 조건으로 제조된 용액에서는 용액의 방사성을 판별하는데 중요한 점도 영역인 10P 이상의 조건에 해당되는 숙성시간 48.5시간에서 51시간까지의 2.5시간 동안 뉴튼유체 거동을 나타내었으며, 이 시간 동안 계속 용액은 방사성을 유지하였

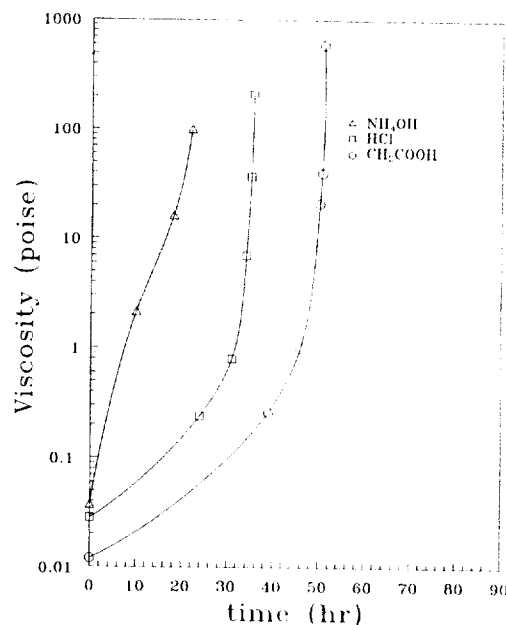


Fig. 6. Variation of the viscosity of silica sols prepared under different catalysts as a function of aging time. Viscosity was measured at shear rate of 10 sec^{-1} .

다. 방사성을 나타내는 경우와 그렇지 못한 경우의 흐름곡선의 모양을 비교하기 위해, Fig. 4의 결과에서 전혀 방사성을 나타내지 못하였던 HCl/TEOS 몰비 0.20으로 제조된 용액의 숙성시간에 따른 흐름곡선을 Fig. 5(b)로 나타내었다. 이 그림에서는 점도 10P 이상의 영역인 숙성시간 25시간에서 thixotropic 현상을 나타내고 있어 방사성을 보이는 용액들이 뉴튼유체 혹은 shear thinning 거동을 보이는 현상과는 커다란 차이점을 보였다. Thixotropic 현상을 보이는 이유는 과량의 산이 첨가된 경우에는 이전 절의 물량실험에서 과량의 물이 첨가된 경우처럼 용액 중에 가지고분자가 생성되어 용체가 증발됨에 따라 가지고분자 사이의 접촉에 의한 3차원적인 망목구조의 덩어리들이 생성되며, 이 덩어리들이 전단속도가 증가되었다가 다시 감소할 때 원래의 가지고분자들로 분리되었던 것이 처음의 덩어리 상태로 회복되지 못하므로 점도가 가역적으로 회복되지 못하기 때문으로 추측된다.

3-3. 촉매종류의 효과

TEOS가 물과 반응하여 가수분해 및 중축합 반응을 거쳐 polysiloxane 고분자가 생성되는 과정에 있어 촉매종류의 변화는 실리카 졸 내의 polysiloxane 고분자의 형태 및 특성에 커다란 영향을 미치며 따라서 실리카 졸의 유변학적 특성도 이에 따라 달라지게 된다. 본절에서는 물과 촉매의 양을 고정시키고 촉매의 종류를 변화시킬 때 실리카 졸의 유변학적 거동 차이를 살펴보았다. Fig. 6은 TEOS에 대한 H_2O 의 몰비를 2로, 촉매의 몰비를 0.05로 고정시킨 후 촉매의 종류를 변화시킨 용액들의 숙성시간 경과에 따른 점도 변화를 나타낸 그림이다. 염기인 수산화암모늄을 촉매로 사용한 경우가 가장 겔화가 빨리되는 반면 약산인 초산이 촉매로 사용되었을 때가 가장 겔화가 지연되는 것을 알 수 있다. 각 용액으로부터 섬유를 인출할 수 있는지의 여부를 살펴본 결과 촉매로써 염산을 사용한 용액에서만 점도 10-40P 영역에서 방사성을 확인할 수 있었고, 염기성 촉매인 수산화암모늄이나 약산인 초산을 사용한 경우에는 방사성을 보이지 않았다.

Fig. 7에서는 위에서 언급된 각기 다른 촉매를 사용하여 제조된 용

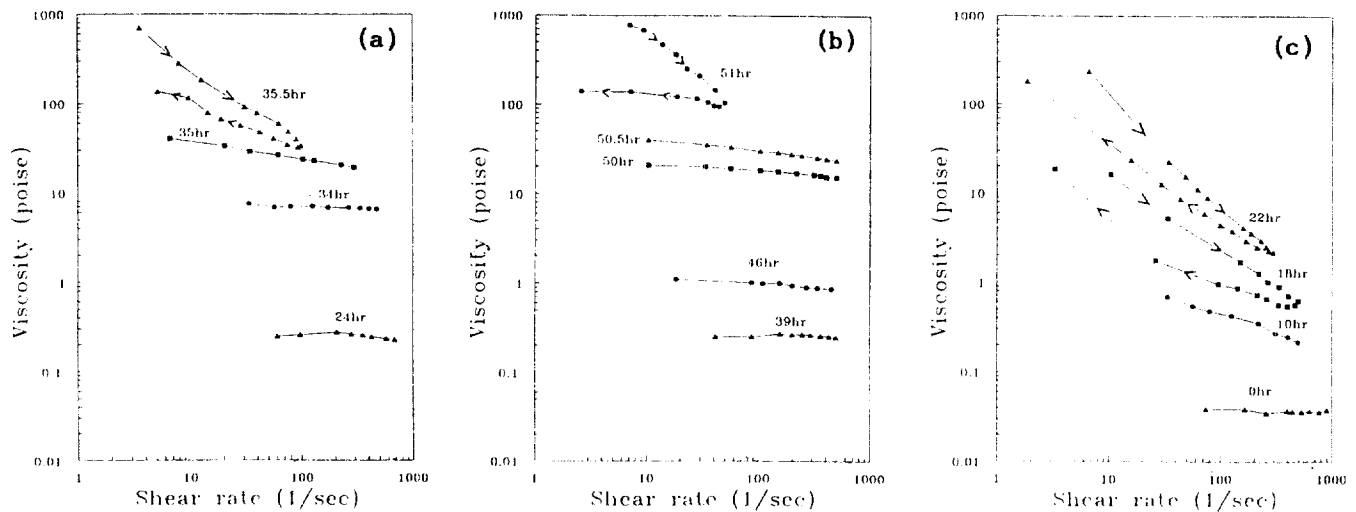


Fig. 7. Viscosity measured at various shear rates in the silica sols prepared under different catalysts as (a) HCl, (b) CH_3COOH and (c) NH_4OH .

액들의 흐름곡선을 도식하였다. Fig. 7(a)의 염산촉매를 사용한 용액에서는 점도 10 P 근처인 숙성시간 34시간에서는 뉴튼유체 거동을 보이다 숙성시간 35시간에서는 약한 shear thinning 현상을 거쳐 숙성시간 35.5시간에서 thixotropic 현상을 나타내었다. 이 때 이 용액의 숙성시간에 따른 방사성 여부를 측정된 결과 숙성시간 34시간에서 35시간까지의 1시간 동안 방사성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 7(b)로 나타난 초산 촉매를 사용한 경우의 흐름곡선을 살펴보면 점도 10 P 이상의 영역인 숙성시간 50시간과 50.5시간에서 약한 shear thinning 거동을 나타내다 51시간에서 thixotropic 현상을 보였다. 이 용액의 방사성을 확인해 보기 위해 숙성시간 50시간과 50.5시간에서 유리봉으로 용액을 찍어 인상해 보았다. 이 경우에는 섬유가 약간 인상되다가 끊어진 후 방울처럼 곧 수축되어 버려 용액은 방사성을 나타내지 못했다. 이 용액의 경우 특이한 점은 지금까지의 경우와는 달리 점도 10 P 이상의 영역에서 약한 shear thinning 거동을 보이는 숙성시간에서도 방사성을 보이지 않는 현상이다. 이런 사실로부터 용액이 10 P 이상의 점도에서 뉴튼유체 혹은 약한 shear thinning 거동을 보여 용액의 흐름곡선이 섬유인상에 적합하더라도 인상된 섬유의 점액이 섬유로 고정화되기 위해서는 용액이 섬유 인상 중에 끊어져 방울처럼 수축되는 현상이 발생되지 말아야 된다는 것[10]을 알 수 있다. Fig. 7(c)의 수산화암모늄 촉매로 제조된 용액에서는 점도 10 P 이하의 낮은 점도 영역인 숙성시간 18시간에서 이미 thixotropic 거동을 보여 흐름곡선이 섬유인상에 적합치 않음을 알 수 있었다. 이 경우에는 Sakka와 Kamiya[8]가 언급한 것처럼 용액 중에 선형고분자가 형성되지 않고, 구형입자가 형성되어 방사성을 보이지 않으며 또한 이 구형입자들의 응집체가 전단속도를 증가시키에 따라 파괴되어 원래의 구형입자들로 분리되었다가 다시 전단속도를 감소시킬 때 처음의 응집체로 회복되지 못하므로 낮은 점도에서 thixotropic 거동을 보인다고 생각된다.

4. 결 론

출발물질인 TEOS에 반응물질인 물의 양 및 촉매의 종류를 변화시켜 실리카 졸을 제조한 후, 제조된 졸의 방사성과 유변학적 특성을 측정해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 염산 촉매하에서는 TEOS에 대한 물량이 2로 물이 적게 첨가된 조건으로 제조된 실리카 졸은 점도 10 P 이상의 고점성 상태에서 뉴튼유체 혹은 약한 shear thinning 거동을 나타내며 이 기간 동안에

용액은 방사성을 나타내었다. 반면에 같은 양의 염산 촉매하에서 TEOS에 대한 물량이 15로 과량의 물이 사용된 경우에는 점도 10 P 이상의 영역에서 thixotropic 거동을 나타내며 용액은 방사성을 보여 주지 못했다.

(2) 물량 변화 실험에서 좋은 방사성을 나타내었던 조성인 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 몰비 2인 경우에서 HCl/TEOS 몰비를 0.002-0.20까지 염산의 양을 변화시키면서 섬유인상 가능성을 조사한 결과 몰비 0.20으로 과량의 산이 첨가된 용액에서는 섬유를 인상할 수 없었으며, 점도 10 P 이상의 영역에서 thixotropic 거동을 나타내었다.

(3) $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{촉매}=1:2:0.05$ 의 일정조건하에서 촉매로서 초산을 사용하여 제조된 용액에서는 점도 10 P 이상의 영역에서 약한 shear thinning 거동을 나타냈음에도 불구하고 방사성을 보여 주지 못했다. 이런 사실로부터 용액의 흐름곡선이 섬유인상에 적합하더라도 인상된 섬유의 점액이 섬유로 고정화되기 위해서는 용액이 섬유 인상 중에 끊어져 방울처럼 수축되는 현상이 발생되지 말아야 된다는 것을 알 수 있다.

감 사

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Hench, L. L.: "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", Wiley-Interscience, New York(1984).
2. Sakka, S. and Kamiya, K.: "Emergent Process Methods for High Technology Ceramics", North-Holland, New York(1984).
3. Kamiya, K., Sakka, S. and Mizutani, M.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**, 614(1976).
4. Sakka, S.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 91(1984).
5. Song, K. C. and Chung, I. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 292 (1995).
6. Sacks, M. D.: "Science of Ceramic Chemical Processing", Wiley-Interscience, New York(1986).
7. Yu, P., Liu, H. and Wang, Y.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **52**, 511(1982).

8. Sakka, S. and Kamiya, K.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **48**, 31(1980).
9. Nogma, M. and Moriya, Y.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **37**, 191(1980).
10. Ziabick, A.: "Fundamentals of Fiber Formation", Wiley-Interscience, New York(1976).