

Sol-Gel법에 의해 제조된 실리카 졸의 방사성과 유변학적 특성

(II) 알코올 및 반응온도 효과

송기창[†] · 정인재^{*}

건양대학교 공과대학 화학공학과

^{*}한국과학기술원 화학공학과

(1996년 12월 26일 접수, 1997년 9월 5일 채택)

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

(II) Effects of Alcohol and Reaction Temperature

Ki Chang Song[†] and In Jae Chung^{*}

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan, Korea

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

(Received 26 December 1996; accepted 5 September 1997)

요 약

Sol-Gel법에 의해 제조된 실리카 졸의 유변학적 특성을 출발용액 중의 알코올량 및 반응온도의 함수로써 조사하였다. 에탄올 함유량이 다르게 제조된 모든 용액에 있어서 10-400 P의 고점도 영역에서 방사성이 나타났고, 이때의 흐름곡선은 뉴턴유체 혹은 shear thinning의 거동을 보였다. 한편 반응온도의 상승은 방사가능한 점도영역에 도달하는데 걸리는 시간을 급격히 줄일 수 있었으나, 섬유 인출가능한 시간을 짧게 했다.

Abstract—The rheological properties of silica sols prepared from the Sol-Gel method have been investigated as a function of the alcohol contents of starting solutions and reaction temperature. The spinnability of gel fibers appeared at a high viscosity range of 10-400 P in all of the solutions prepared with different ethanol contents. The spinnable solutions showed Newtonian or shear thinning behaviors at the high viscosity range. The rise of the reaction temperature led to a remarkable shortening of the time needed for obtaining these spinnable solutions. But the time available for fiber drawing was shorter for the solutions with higher reaction temperatures.

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(Ultrastructure Processing)을 통하여 fiber, film, powder 및 monolith 등의 제조가 가능한 저온합성법으로 최근 상당한 관심을 끌고 있는 분야이다[1].

Sol-Gel법에 의한 실리카 섬유의 제조공정은 출발물질인 Tetra Ethyl Ortho Silicates[Si(OC₂H₅)₄], 이하 TEOS로 약칭]에 물, 알코올 및 소량의 촉매를 첨가시켜 균질한 용액으로 만든 후, 일정온도에서 숙성시키면 TEOS의 가수분해 및 중축합반응이 일어나 용액의 점도가 상승, 일정점도에서 방사성(spinnability)을 나타내게 된다[2-4]. 합성된 용액의 방사성 여부는 출발물질 중의 물, 알코올, 촉매와 같은 구성 성분 및 반응온도와 같은 여러 변수들에 의해 영향을 받는데[5], 이 반응변수들은 TEOS의 가수분해 및 중축합반응 속도에 영향을 주어

졸내에 형성된 polysiloxane 고분자의 구조를 변화시키며, 졸의 방사성은 이 고분자의 구조에 의해 결정되게 된다. 이에 대하여 Sakka 등[6]은 산촉매하에서 소량의 물로 제조된 졸은 선형고분자(linear polymer)를 생성하므로 졸은 방사성을 보이나, 과량의 물 또는 염기 촉매하에서 제조된 졸은 가지고분자(branched polymer) 또는 미립자를 형성하여 방사성을 보이지 못한다고 주장한 바 있다.

한편 졸의 숙성시 숙성시간에 따른 점도변화와 같은 졸의 유변학적 특성에 관한 연구는 졸내의 polysiloxane 고분자의 구조에 관한 정보를 제공하여 졸 뿐 아니라 섬유제조시 겔섬유의 직경변화와 같은 제조공정을 제어할 수 있으며, 또한 합성된 용액이 숙성되기 시작한 후 방사가능한 점도영역에 도달하는데 걸리는 시간 및 이 점도영역에서의 방사성 유지시간과 같은 용액의 방사특성을 알 수 있으므로 매우 중요하다.

따라서 본 논문에서는 실리카 졸의 제조시 중요한 반응변수인 물, 촉매, 알코올 및 반응온도와 같은 여러 변수들을 변화시켜 여러 조

건의 졸들을 제조하고, 이 졸들의 유변학적 거동을 조사하여 비교함에 의해 우수한 방사특성을 나타내는 졸의 제조조건을 연구하고자 한다. 본 논문은 2편으로 구성된 연구결과의 후반부에 해당되며, 전반부에서는 반응변수 중 물의 양과 촉매가 졸의 방사특성에 미치는 영향을 다뤘고[7], 후반부인 본 논문에서는 공통용매인 알코올의 양, 종류 및 반응온도의 변화가 실리카 졸의 방사특성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

2. 실험

2-1. 실리카 졸의 합성

출발물질로서 Aldrich사 제조의 98% TEOS를 사용하였다. 먼저 일정한 물수의 TEOS를 유리비커에 담고 알코올을 첨가해 TEOS를 희석시켰다. 이 TEOS-알코올계에 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 중축합반응을 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 점도변화를 나타내는 흐름곡선(flow curve)은 전단속도를 0부터 최대값까지 1분동안에 증가시켰다가 즉시 0까지 같은 시간에 감소시킴에 의해 측정되었다.

2-3. 용액의 방사성 측정

용액의 방사성은 직경 8mm의 유리봉을 용액에 넣었다가 손으로 유리봉을 들어올릴 때 섬유가 인상되는 지의 여부로 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 에탄올량의 효과

에탄올은 실리카 졸의 제조시 중요한 반응물질인 TEOS와 물이 서로 잘 섞이지 않으므로 이 둘을 서로 섞어주어 반응이 잘 일어나도록 하는 공통용매의 역할을 하는 것으로 알려져 있다[7]. 그러나 공통용매의 역할 이외에 에탄올이 실리카 졸의 방사성 및 유변학적 특성에 미치는 영향에 대해서는 거의 알려져 있지 않다. 따라서 본절에서는 에탄올 첨가량을 변화시킨 출발용액들의 유변학적 특성 변화를 조사함에 의해 에탄올 첨가량이 용액의 방사특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

Fig. 1은 TEOS에 대한 물의 몰비를 2로, 촉매인 염산의 몰비를 0.01로 고정시킨 후 에탄올(ETOH)의 양을 변화시켜 제조한 출발용액들의 숙성시간 경과에 따른 점도변화를 나타낸 그림이다. 용액의 점도는 초기에는 완만히 증가하다가 일정시간 경과후 급격한 점도증가를 보이는데, 이는 용액내의 알코올이나 물의 증발로 인해 용액내의 polysiloxane 고분자 사이의 결합이 일어나 부분적으로 겔이 형성되기 때문이다. 일반적으로 겔화점은 졸이 담긴 용기를 기울였을 때 더 이상 유동성이 없는 시간으로 정의되지만[8], 유변학적으로는 졸의 점도가 급격하게 증가하는 시점으로 정의될 수 있다[9-10]. Fig. 1로부터 용매인 에탄올의 첨가량이 많아질수록 용액의 겔화시간이 길어짐을 알 수 있는데 이와 같은 현상은 용매의 양이 증가할수록 TEOS 용액을 희석시켜 줌으로써 분자간의 거리를 멀어지게 하므로 가수분해 및 중축합반응을 지연시키기 때문으로 해석된다. 또한 에탄올

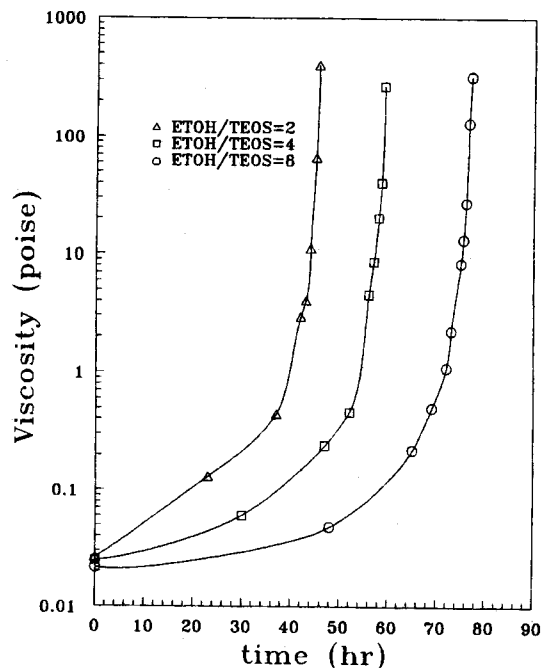


Fig. 1. Variation of viscosity of the silica sols with various $C_2H_5OH/TEOS$ molar ratios as a function of aging time. Viscosity was measured at shear rate of 10 sec^{-1} .

의 첨가량이 다른 각 용액들의 방사성을 살펴본 결과 모든 용액들에 있어서 점도 10-400 P의 영역에서 섬유인출이 가능하였으며, 이보다 점도가 높은 경우에는 겔화로 인해 섬유인출이 불가능하였다.

Fig. 2에서는 Fig. 1의 에탄올량이 각기 다르게 제조된 출발용액들에 대해 전단속도에 대한 점도의 변화를 숙성시간 별로 측정하여 나타내었다. Fig. 2(a)의 TEOS에 대한 에탄올의 몰비가 2인 조건으로 제조된 용액에서는 용액의 방사성을 판별하는데 중요한 점도영역인 10-400 P의 조건에 해당하는 숙성시간 44시간에서 45.5시간까지의 1.5시간 동안 뉴턴유체 혹은 shear thinning 거동을 보였으며, 이 시간 동안 용액은 계속 방사성을 유지하였다. 또한 Fig. 2(b), (c)의 TEOS에 대한 에탄올의 몰비가 각각 4, 8로 제조된 용액에서는 숙성시간 57.5시간에서 59시간까지와 75.5시간에서 77시간까지의 각각 1.5시간 동안 방사성을 유지하였으며, 이때의 용액들은 역시 뉴턴유체 혹은 shear thinning 거동을 나타내었다. 이상의 결과로부터 두 가지 중요한 사실을 유추해 낼 수 있는데, 첫째는 에탄올 첨가량에 무관하게 세 용액의 경우 모두 방사성 유지시간이 1.5시간으로 동일하다는 점이다. 이것은 실리카 졸의 제조시 공통용매인 에탄올의 첨가량을 달리하면, 에탄올의 희석효과 때문에 각 용액의 겔화시간은 달라지지만 용액의 겔화과정 중 섬유를 인출할 수 있는 시간은 에탄올의 양에 상관없이 동일하다는 것을 의미한다. 따라서 산업적으로 실리카 섬유를 생산시에는 TEOS와 물의 공통용매로서 필요한 최소량의 에탄올을 첨가하여야 하며, 이보다 과량의 에탄올의 첨가는 생산과정 중 섬유인출 가능한 시간을 연장시키지 못하며 오히려 방사가능한 점도영역에 도달하는 시간만 지연시키게 되어 전체 반응시간을 연장시킨다는 점을 고려하여야 한다. 또한 두번째 사실은 에탄올 첨가량이 각기 다른 용액에 있어서 섬유를 인출할 수 있는 점도영역에서의 용액의 흐름곡선은 뉴턴유체 혹은 shear thinning의 동일한 거동을 보인다는 점이다. 본 연구자의 이전 연구의 결과에 의하면[7], 실리카 졸에 있어서 점도 10-400 P의 높은 점도영역에서 뉴턴유체 혹은 shear thinning의 거동을 보이는 용액은 선형고분자로 구성되어 있는 반면 thixotropic 거동을 보이는 용액은 가지고분자로 구성되어

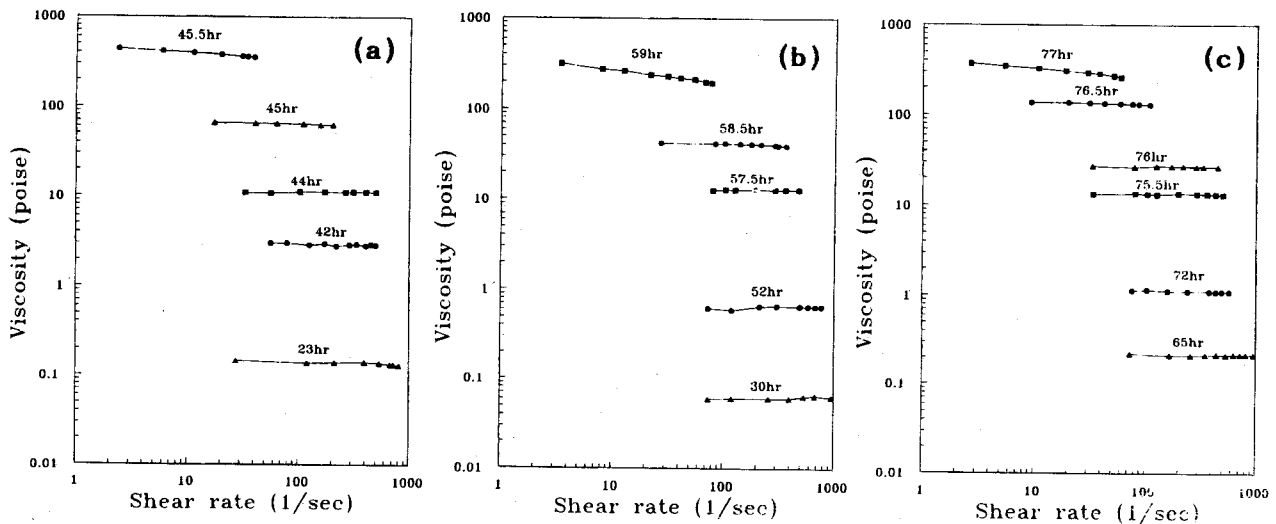
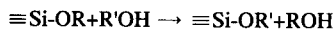


Fig. 2. Viscosity measured at various shear rates in the silica sols with compositions of (a) $C_2H_5OH/TEOS$ molar ratio of 2, (b) $C_2H_5OH/TEOS$ molar ratio of 4 and (c) $C_2H_5OH/TEOS$ molar ratio of 8.

어져 있음을 알 수 있었다. 따라서 에탄올 첨가량의 변화는 이전의 논문에서[7] 다룬 물의 양이나 촉매인 염산량의 변화와는 달리 반응 메카니즘에 영향을 미치지 못해 결과적으로 용액 중의 고분자 형태에 크게 영향을 주지 못함을 알 수 있다.

3.2. 알코올 종류의 효과

출발물질인 TEOS 중의 알킬기와 용매로 사용되는 알코올의 알킬기가 서로 다른 경우에는 다음과 같은 에스테르 교환반응(transesterification)이 일어난다고 알려져 있다[11].



따라서 실리카 졸의 제조시 공통용매로서 에탄올이외의 다른 종류의 알코올을 사용하게 되면, 위의 에스테르 교환반응이 일어나게 된다. 본질에서는 공통용매로서 에탄올이외의 다른 종류의 알코올인 메탄올과 노르말 프로판올을 사용하여 이때 발생하는 에스테르 교환반응이 실리카 졸의 방사성 및 유변학적 거동에 미치는 영향을 살펴보았다.

Fig. 3은 출발용액의 조성을 $TEOS:H_2O:R'OH:HCl=1:2:2:0.01$ 의 물비로 고정시키고, 알코올($R'OH$)의 종류를 변화시킨 용액들의 숙성시간 경과에 따른 점도의 변화를 나타낸 그림이다. 이 그림으로부터 메탄올($MeOH$), 에탄올($EtOH$), 프로판올($n-PrOH$)의 순서로 겔화시간(졸의 점도가 급격히 증가하는 시점)이 짧아지는 것을 알 수 있는데 이것의 원인은 메탄올의 비등점($64.7^\circ C$)이 다른 알코올의 비등점(에탄올 $78.3^\circ C$, 프로판올 $97.2^\circ C$)보다 낮기 때문에 일정 온도로 유지된 전조기의 숙성온도하에서 가장 빨리 용매의 증발이 일어나 용액내의 polysiloxane 고분자 사이의 결합을 촉진시키기 때문이다. 한편 이 그림에서 반응의 초기(숙성시간 20시간까지)에 있어서는 일정시간에서 용액의 점도값이 프로판올의 경우가 다른 두 알코올에 비해 큰 것을 알 수 있다. 이는 반응의 초기단계에서는 용액내에서의 polysiloxane 고분자 사이의 결합이 일어나지 않으므로, 용액의 점도는 주로 용매의 밀도에 의해 결정되는데 프로판올의 밀도(0.80)가 다른 알코올들의 밀도(에탄올 0.79, 메탄올 0.79)보다 크기 때문이다. 또한 각 용액으로부터 섬유를 인출할 수 있는지의 여부를 살펴본 결과 용매로 메탄올과 에탄올이 사용되었을 경우에는 용액은 방사성을 나타내었지만, 프로판올이 사용되었을 경우에는 방사성을 나타내지 못하였다. 메탄올과 에탄올의 두 경우를 비교해 볼 때 메탄올의 경우

보다는 에탄올의 경우가 방사성 유지시간이 훨씬 긴 것을 알 수 있어 용매로서 에탄올이 사용될 때 가장 좋은 방사성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것의 원인은 전술한 TEOS와 알코올의 알킬기 사이의 에스테르 교환반응이 일어나 용액의 방사성을 방해했기 때문으로 판단된다.

Fig. 4에서는 Fig. 3의 각기 다른 종류의 알코올을 사용하여 제조된 용액들의 흐름곡선을 도시하였다. Fig. 4(a)의 메탄올 용매가 사용된 용액에서는 용액의 방사성을 판별하는데 중요한 점도 10P 이상의 영역인 숙성시간 27.5시간에서 shear thinning 거동을 보였으며, 이때 용액은 섬유인출이 가능하였다. 반면에 숙성시간 28시간에서는 thixotropic 거동을 나타내었으며 이때 용액은 방사성을 상실하였다. 한편 에탄올 용매가 사용되었을 경우의 실험데이터는 앞의 Fig. 2(a)와

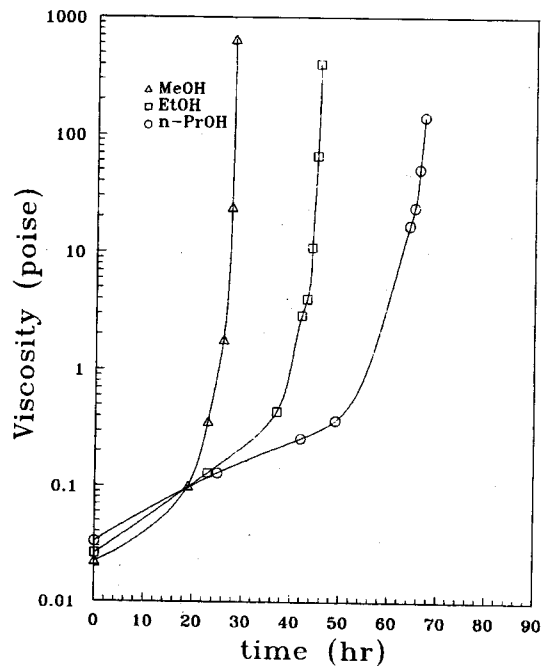


Fig. 3. Variation of viscosity of the silica sols prepared under different alcohols as a function of aging time. Viscosity was measured at shear rate of 10 sec^{-1} .

동일하며 점도 10P 이상의 상태인 숙성시간 44시간과 45시간에서 뉴턴유체의 거동을 나타내었으며, 겔화직전인 숙성시간 45.5시간에서 shear thinning 거동을 보임을 알 수 있다. 또한 Fig. 4(b)의 프로판올 용매로 제조된 용액의 흐름곡선을 살펴보면 점도 10P 이상의 영역인 숙성시간 64시간, 66시간 및 67시간에서 뉴턴유체의 거동을 보였다. 이 용액의 방사성을 확인해 보기 위해 숙성시간 64, 66, 67시간에서의 용액을 각각 유리봉으로 찍어 인상해 보았는데, 섬유가 약간 인상되다가 끊어진 후 방울처럼 곧 수축되어 버려 용액은 방사성을 나타내지 못했다. 이상의 결과로부터 공통용매로서 메탄올이 사용된 경우에는 점도 10-30P의 좁은 영역에서 shear thinning 거동을 보여주는 반면 에탄올이 사용된 경우에는 점도 10-400P의 비교적 넓은 영역에서 뉴턴유체 혹은 shear thinning 거동을 보여 메탄올계에 비해 흐름 곡선이 더 넓은 점도영역에서 섬유방사에 적합함을 알 수 있다. 반면 프로판올계에서는 에탄올계처럼 점도 10-200P의 비교적 넓은 영역에서 뉴턴유체의 거동을 보여 흐름곡선이 섬유인상에 적

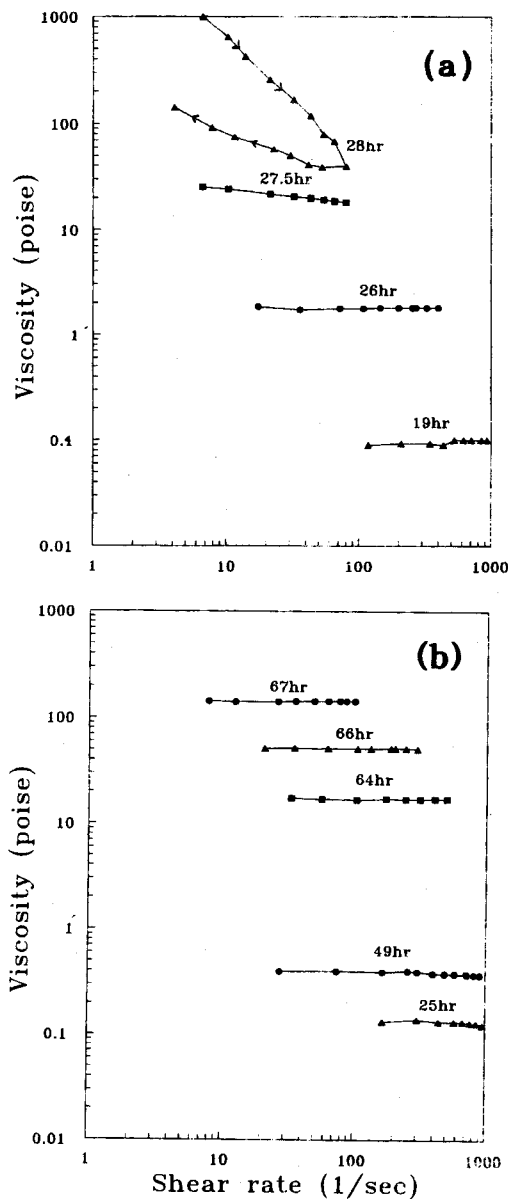


Fig. 4. Viscosity measured at various shear rates in the silica sols prepared under different alcohols as (a) methanol and (b) n-propanol.

합하였으나, 실제 이 영역에서 용액의 방사성을 측정한 결과 인상된 섬유의 점액이 섬유 인상 중에 끊어져 방울처럼 수축되므로 섬유인상이 불가능함을 알 수 있다. 이상과 같이 TEOS와 물에 대한 공통용매로서 에탄올이 아닌 다른 종류의 알코올이 사용되면, 에스테르 교환반응이 일어나며 이 교환반응은 용액의 방사성을 향상시키기 보다는 오히려 방해하는 역할을 하며 이 교환반응이 실리카 졸의 방사성을 어떤 메커니즘으로 방해하는지에 대해서는 아직 정확히 알려지지 않았으므로 여기에 대해서는 추후 자세한 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

3.3. 반응온도의 효과

지금까지는 주로 TEOS에 대한 알코올의 종류 및 양과 같은 출발물질의 조성변화가 실리카 졸의 유변학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이상의 조성변수 이외에도 반응온도는 실리카 졸의 방사성에 영향을 미치는 중요한 변수다. 지금까지 반응온도의 상승은 주로 속도론적으로 TEOS의 가수분해 및 중축합반응 속도상수를 증가시켜 전체 반응을 빠르게 진행시키는 것으로 알려져 왔다[12]. 그러나 출발물질의 조성이 일정할 때 반응온도의 변화가 실리카 졸의 방사성 및 유변학적 거동에 미치는 영향에 대한 연구는 미흡한 실정이므로, 본절에서는 이점에 주안점을 두고 다뤄보았다.

Fig. 5는 TEOS에 대한 물의 몰비를 2로, 촉매인 염산의 몰비를 0.01로, 또한 공통용매인 에탄올의 몰비를 2로 고정시킨 후 반응온도를 변화시킨 용액들의 숙성시간 경과에 따른 점도 변화를 나타낸 그림이다. 실리카 졸내의 휘발성 성분인 물과 에탄올의 증발 및 가수분해 및 중축합반응의 진행으로 인해 용액의 점도는 시간에 따라 증가하는데, 초기에는 서서히 증가하다가 일정시간 경과후 급격히 증가함을 알 수 있다. 또한 반응온도가 상승함에 따라 용액내의 반응이 촉진되므로 겔화시간이 급속히 짧아짐을 알 수 있다. 섬유는 모든 온도의 경우에 있어서 10-400P의 점도영역에서 인출이 가능하였으며, 반응온도가 높아질수록 방사가능한 상태(점도 10P 이상)에 도달하는데 걸리는 시간이 감소하였다. 즉 반응온도를 40℃에서 80℃로 증가시키면, 방

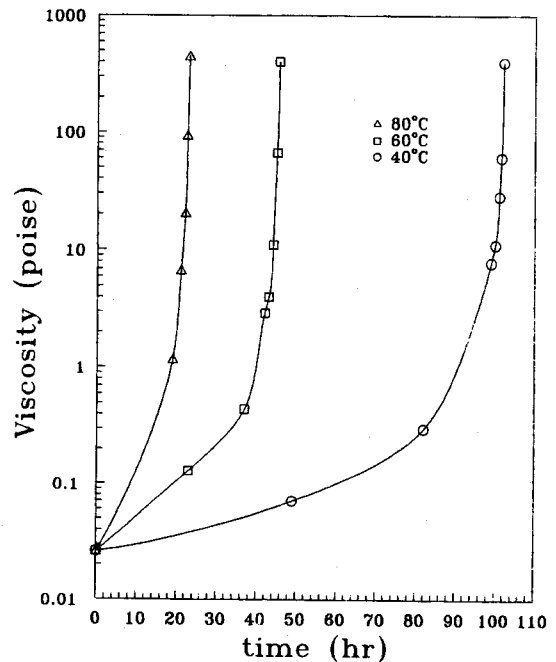


Fig. 5. Variation of viscosity of the silica sols prepared under different reaction temperatures as a function of aging time. Viscosity was measured at shear rate of 10 sec⁻¹.

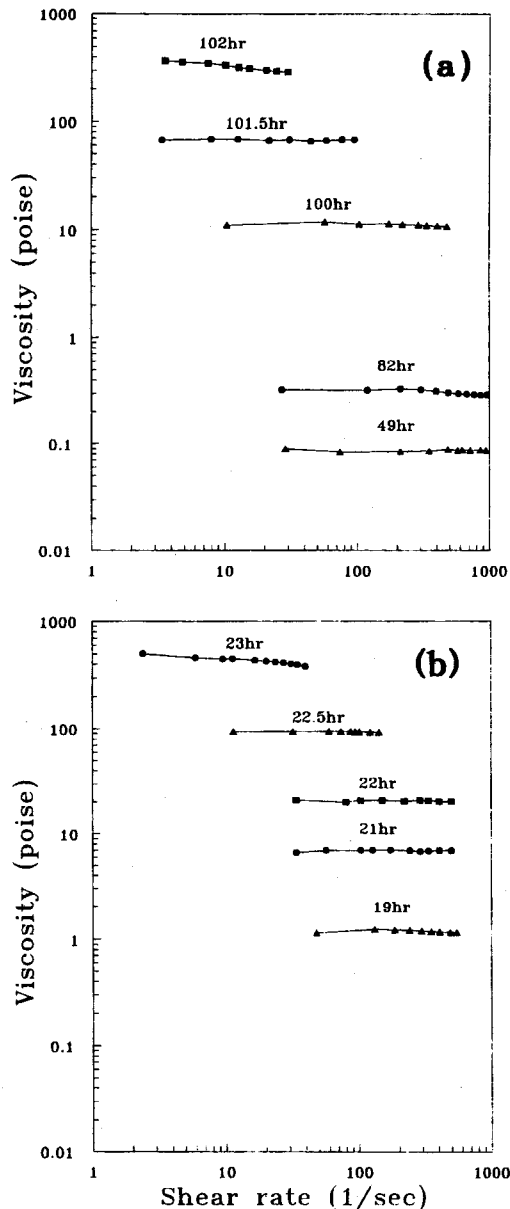


Fig. 6. Viscosity measured at various shear rates in the silica sols prepared under different reaction temperatures as (a) 40 °C and (b) 80 °C.

사가 가능한 상태에 도달하는 시간을 100시간에서 20시간으로 감소시킬 수 있으므로 실제 산업적으로 섬유를 생산시에는 반응온도를 조절해 전체 공정시간을 단축시킬 수 있다.

Fig. 6에서는 Fig. 5의 각기 다른 반응온도하에서 제조된 용액들의 흐름곡선을 조사하여 이를 전단속도에 대한 점도의 변화로 나타내었다. Fig. 6(a)의 40 °C의 반응온도로 제조된 용액에서는 점도 10 P 이상의 영역인 숙성시간 100시간과 101.5시간에서의 뉴턴유체의 거동을 거쳐, 102시간에서 shear thinning의 거동을 나타내었으며 섬유는 숙성시간 100에서 102시간까지의 2시간동안 인출이 가능하였다. 한편 60 °C의 온도로 제조된 용액의 실험데이터는 Fig. 2(a)와 동일하며 방사성은 숙성시간 44시간에서 45.5시간까지의 1.5시간 동안 유지됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 6(b)의 80 °C의 반응온도로 제조된 용액에서는 숙성시간 22시간과 22.5시간의 뉴턴유체 거동에 이어 23시간에서 shear thinning 거동을 나타내었으며, 숙성시간 22시간에서

23시간까지의 1시간 동안 용액은 방사성을 유지하였다. 이상의 실험적 결과로부터 다음과 같은 사실을 알 수 있다. 출발용액의 조성이 일정한 조건에서 반응온도의 상승은 방사가능한 점도영역에 도달하는데 걸리는 시간을 줄일 수 있으나, 빠른 반응으로 인해 섬유를 인출할 수 있는 시간을 줄인다. 따라서 산업적으로 섬유를 생산시에는 출발용액의 제조직후부터 방사가능한 점도에 이르기까지는 가급적 반응온도를 높여 전체 제공정에 소요되는 시간을 줄인 후, 섬유 인출가능한 점도영역에 있어서는 가급적 낮은 온도로 유지해 섬유 인출 가능한 시간을 연장하는 시간-온도 설계(time-temperature programming)가 필요하다. 또한 동일조성이지만 반응온도가 각기 다른 용액에 있어서 섬유 인출가능한 점도영역에서의 용액의 흐름곡선은 뉴턴유체 혹은 shear thinning의 동일한 거동을 보인다는 점에서 용액내에 형성된 polysiloxane 고분자의 형태는 물이나 촉매와 같은 출발용액의 조성에 의해 결정되며 반응온도와는 무관하다는 사실을 간접적으로 예측할 수 있다. 또한 이러한 예측은 Kamiya 등[12]이 TEOS-H₂O-C₂H₅OH-HCl계에서 형성된 고분자의 극한점도(intrinsic viscosity)와 수평균분자량과의 관계를 연구함에 의해 얻어진, 반응온도의 변화는 polysiloxane 고분자의 형태에 무관하며 단지 반응속도에만 영향을 미친다는 결론과도 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

출발물질인 TEOS와 물에 대한 공통용매인 알코올의 양과 종류 및 반응온도를 변화시켜 실리카 졸을 제조한 후, 제조된 졸의 방사성과 유변학적 특성을 측정해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 에탄올량이 각기 다른 출발용액에 있어서 섬유인출이 가능한 점도영역에서의 용액의 흐름곡선은 뉴턴유체 혹은 shear thinning의 동일한 거동을 보여주고 있다. 또한 실리카졸의 제조시 공통용매인 에탄올의 첨가량을 달리하면 각 용액의 겔화시간은 달라지지만 섬유를 인출할 수 있는 시간은 에탄올의 양에 무관하게 일정하다는 것을 알 수 있었다.

(2) 공통용매로서 에탄올이 아닌 다른 종류의 알코올이 사용되면, 에스테르 교환반응이 일어나며 이 교환반응은 용액의 방사성을 방해해 용액의 방사가능한 점도영역을 좁게 하거나 또는 점액이 섬유인상 중에 끊어져 방울처럼 수축되게 만드는 역할을 하였다.

(3) 출발용액의 조성이 일정한 조건에서 반응온도의 상승은 방사가능한 점도영역에 도달하는데 걸리는 시간을 줄일 수 있으나, 빠른 반응으로 인해 섬유의 인출 가능한 시간을 짧게 했다. 따라서 실제 섬유의 생산시에는 방사가능한 점도에 이르기까지는 가급적 반응온도를 높여 전체 공정에 소요되는 시간을 줄인 후, 섬유 인출가능한 점도영역에서는 가급적 낮은 온도를 유지해 섬유인출 가능한 시간을 연장하는 시간-온도 설계가 필요하다.

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. Sakka, S. and Kamiya, K.: *J. of Non-Crystal. Solids*, **48**, 31(1982).
7. Song, K. C. and Chung, I. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 389(1996).
8. Yu, P., Liu, H. and Wang, Y.: *J. of Non-Crystal. Solids*, **52**, 511 (1982).
9. Sakka, S. and Kamiya, K.: *J. of Non-Crystal. Solids*, **48**, 31 (1980).
10. Nogma, M. and Moriya, Y.: *J. of Non-Crystal. Solids*, **37**, 191 (1980).
11. Brinker, C. J., Keefer, K. D., Schaefer, D. W., Assink, R. A., Kay, B. D. and Ashley, C. S.: *J. Non-Crystal. Solids*, **63**, 45(1984).
12. Kamiya, K., Yoko, T. and Suzuki, H.: *J. Non-Crystal. Solids*, **93**, 407(1987).