

TEOS/VTES 혼성 코팅 용액의 젤화 거동과 젤 구조

김상영 · 최대근 · 양승만[†]

한국과학기술원 화학공학과
(2001년 7월 9일 접수, 2001년 8월 23일 채택)

Gelation Behavior and Gel Structure of Tetraethyl Orthosilicate/Vinyltriethoxysilane Hybrid Coating Solution

Sang-Young Kim, Dae-Geun Choi and Seung-Man Yang[†]

Department of Chemical Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea
(Received 9 July 2001; accepted 23 August 2001)

요 약

본 연구에서는 tetraethyl orthosilicate(TEOS)/vinyltriethoxysilane(VTES) 혼성 코팅 용액에서의 젤화 거동과 젤 구조를 농도와 온도를 변화하며 관찰하였다. 젤화는 산성용액에서 수행되었으며 SEM, UV, NMR, 점도측정, 시각적 관찰에 의해서 젤의 구조와 젤화 시간을 측정하였다. 실란커플링제인 VTES 함량이 많아질수록 젤화시간은 증가하는 경향을 보이나 선형적으로 비례하지는 않으며, 반응온도가 증가함에 따라 젤화 시간은 급격히 감소하였다. 한편, VTES 함량이 증가할수록 다공성이 큰 젤이 형성됨을 규명하였다. 예를들면, VTES의 농도가 TEOS의 9배에 이르게 되면 큰 기공들을 포함하는 저밀도 젤이 형성되며, 오랜 시간 숙성 후 xerogel 상태에서도 부피수축이 거의 없었다. 다른 조성비를 갖는 경우에는 큰 부피수축을 보이며 이로부터 솔-젤 공정에서 후처리 과정의 중요성을 확인하였다.

Abstract – In this article, the gelation behavior and gel structure were analyzed for the coating solutions of TEOS(tetraethyl orthosilicate)/VTES(vinyltriethoxysilane) with various molar ratios at different temperatures. Gelation was accomplished through the sol-gel method in aqueous solution. The gelation time and gel structure proceeded by the SEM, UV, NMR, rheometry, and visual observation. The gelation time was increased, but not linearly, with the content of the silane coupling agent VTES. Meanwhile, the gelation time was reduced with temperature. As the content of VTES was increased, the pore size of the prepared gel was increased. For example, when the VTES content was nine times as high as the TEOS content, the gel possessed large pores with low density structure. Moreover, in the latter case, the volume contraction was negligible with a considerably long aging time, which was different from the cases for other molar ratios. The present results showed that the post-treatment conditions in the sol-gel process affected the gel structure significantly.

Key words: Sol-Gel, TEOS/VTES, Gel Structure, Gel Time, Volume Contraction

1. 서 론

솔-젤(sol-gel) 공정은 최근에 새로운 소재를 만들기 위한 수단으로서 각광 받고 있는 분야로서 많은 장점을 갖고 있다. 솔-젤 공정의 장점으로는 고전적인 용융법보다 최종 생산물이 갖는 불순물의 양을 최소화할 수 있고, 높은 화학적 균일성을 달성할 수 있다. 또한, 저온에서 진행되기 때문에 에너지 소모 측면에서 유리하며 단일상의 결정성 화합물을 합성할 수 있다. 특히, 기존의 세라믹 제조 공정은 일반적으로 세라믹을 1,200 °C 이상에서 소결하기 때문에 유기-무기 복합체를 만드는 데 적합하지 않지만, 저온에서 진행되는 솔-젤 공정을 이용하면 유기 고분자와의 복합체를 만들기가 용이하기 때문에 유기물의 장점인 유연성

과 탄성을 가미할 수 있는 신소재를 얻을 수 있게 된다. 그러나, 반응물의 가격이 비싸고 생산품의 양이 작을 뿐만 아니라 생산공정에서 큰 수축 및 균열을 야기하기 때문에 후처리 과정이 필수적인 점은 솔-젤 공정이 안고 있는 문제점이다. 비교적 많은 연구 결과들이 발표되고 있는데 비하여, 실질적으로 산업화된 공정이 상대적으로 많지 않은 것은 이러한 단점을 완전히 극복하지 못하였기 때문이다[1-3]. 또한, 솔-젤 공정에서 드러나는 문제점의 하나는 복합 유체(complex fluid)와 상당히 다공성(porous) 큰 고체를 다루기 때문에 아직 그 과학적 기반이 초보 단계에 머물러 있다는 것이다. 전구체의 재료적 분류 측면에서 실리카(silica) 기반의 솔-젤 공정의 연구는 상대적으로 비교적 많이 진행되어 왔다. 이것은 규소화합물이 전기양성도가 낮아서 수화 반응과 응축반응이 비교적 느리게 진행되기 때문에 반응을 조절하기가 용이하고 기작(mechanism)을 관찰하기가 쉬우며 또한 가장 자원이 풍부하기 때문에 다른 금속성 티타늄이나 지르코늄에 비하여 많은 연구가 진행되었다.

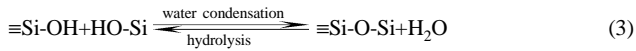
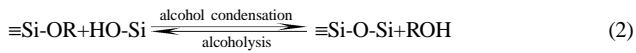
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: smyang@kaist.ac.kr

하지만, 젤화에 대한 기작이나 젤의 구조에 대한 연구는 아직 미진한 상태이다.

본 연구에서는 TEOS(tetraethyl orthosilicate)와 실란커플링제인 VTES(vinyltriethoxy silane)의 혼합 조성으로 이루어진 코팅 용액의 상분리 거동과 젤화거동을 관찰하고 저분자 전구체로 얻어진 젤의 구조와 특성을 SEM, UV, 유변학적 측정 및 시각적 관찰을 통하여 규명하였다.

2. 솔-젤 공정의 반응기구

솔-젤 공정은 용매의 성격에 따라 수용액상의 반응과 알코올 용액상의 반응으로 크게 나눌 수 있다. 알코올 용액상에서는 다음의 세가지 반응이 존재하게 된다.



반응은 물에 의해 실란올(silanol)이 형성되는 수화 반응(hydrolysis)과 다시 -OH기가 축합되어 물이 부산물로 생성되는 축합 반응으로 대별할 수 있다.

산 촉매 하에서 H^+ 이온이 실리콘 알콕사이드(silicon alkoxide)의 친전자성을 띤 -OR기를 공격하여 순간적으로 불안정한 알콕사이드 전이 구조를 형성하고 이때 알코올이 떨어져 나가면서 알콕사이드는 수화 반응을 일으킨다. 수화 반응에서 얻어진 실란올은 다시 H^+ 의 공격을 받아 양성자화된(protonated) 실란올로 활성화되고 주변의 실란올과 반응하여 물 분자 혹은 알코올 분자 등의 작은 분자를 생성하는 비가역 축합 반응을 일으켜 이합체(dimmer)를 형성하게 된다. 이러한 치환 반응에서 고려해야 할 중요한 인자는 실리콘 주변의 작용기의 크기에 따른 입체 장애 영향과 전자 분포에 따른 유도(inductive) 영향을 함께 고려해야 된다는 점이다. 산에서는 수화나 축합이 되고 나면 전자를 끄는 -OH 기와 -OSi 기 때문에 반응성이 각 단계마다 떨어지게 된다. 만약 VTES와 같이 알콕시(alkoxy) 기가 알킬(alkyl)기로 치환된 유기 실란의 경우 TEOS에 비해 실리콘 중심에서의 전자 밀도가 증가하기 때문에 친핵성 반응인 수화 반응이 촉진될 수 있다. 일반적으로 VTES와 같은 유기 실란류는 원래의 알콕사이드 구조에서 화학적으로 변형된 형태로 주로 수화 반응과 축합 반응의 속도를 조절하기 위해 사용하거나 유무기 복합 물질을 만들기 위한 목적으로 많이 사용되고 있다.

알코올 용매에서 수행되는 솔-젤 공정에서 사용되는 반응물로는 히드록시기(-OH)로 치환될 수 있는 리간드를 가지고 있는 간단한 금속 유기 화합물들이 주로 사용된다. 알콕시 실란류는 물에 녹지 않기 때문에 공통 용매로써 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 저급 알코올을 사용한다. 알코올 용매는 이들 반응물과 물에 대한 공통 용매 역할을 할 뿐만 아니라 가역적으로 진행되는 역반응에 반응물로 참여하게 된다. TEOS의 물에 대한 반응성은 그리 큰 편이 아니어서, 수화 반응을 촉진하여 주기 위하여 촉매를 사용해야 하는데, 보통 산이나 염기를 촉매로 사용한다. 이러한 촉매의 효과는 용매나 온도 영향보다 매우 큰 데, 특히 산성 조건에서는 염기성 조건보다 촉매의 영향이 훨씬 크다. 솔-젤 반응은 그 진행 중에 고려하여야 하는 반응 조건들이 매우 많은 뿐만 아니라, 역반응이 진행되어 반응 시간에 의해서도 많은 영향을 받기 때문에 결과가 매우 상이하게 나올 수 있다. 일반적으로 염기성 촉매 조건 하에서는 축합 반응 속도가 수화 반응보다 빨라서 치밀한 구조의 콜로이드 입자가 얻어진다. 그러나 산성 촉매 하에서는, 특히 등전하점(isoelectric point; pH ~2.5) 이하의 pH 영역에서는, 수화 반응이 매우 빠르고 상대적으로 축합 반응이 느리기 때문에 선형 구조 생성물을 얻는다. 한편

pH 2.5 이하에서는 축합된 실리케이트의 용해반응 또한 느리게 진행되는다. 용해반응 속도가 약하기 때문에 산에서 형성된 실리케이트는 열린(open) 구조를 나타내기 쉽다. 한편 물의 첨가량이 작아 물과 실란의 물 비가 4이하인 경우 TEOS가 완전히 가수 분해되기 전에 축합 반응이 일어나서 전체적으로 볼 때 선형의 실록센(siloxane) 고분자를 생성하기 쉬운 반면, 물이 많으면 가수 분해가 많이 되고 3차원으로 성장하여 구형의 콜로이드상 실리카 입자를 생성하기 쉽다. 젤이 된 이후에도 반응은 계속되기 때문에 만들어진 젤은 계속 축합 반응과 표면 힘에 의해 액체를 기공(pore)으로부터 배출하면서 그 구조가 계속 변하게 된다. 이 단계를 숙성(aging)이라 하며 일반적으로 상당한 부피의 수축을 가져온다. 격자 구조가 형성하는 기공의 크기가 불균일한 경우 직경이 큰 기공 내의 용매가 작은 기공 내의 용매에 비하여 더 빠른 속도로 증발하므로 기벽을 사이에 두고 모세관 응력(capillary stress)의 차이에 의하여 장력이 생기게 된다. 이는 다음의 Gibbs-Kelvin 식으로 표현된다[4].

$$\ln \frac{P_s}{P_0} = \frac{B\gamma}{RT r_m} \quad (4)$$

여기서

P_s : vapor pressure over the meniscus of the pore

P_0 : vapor pressure over a flat surface

B: molar volume of the liquid

γ : interfacial energy

r_m : radius of curvature of the meniscus

이 장력과 격자의 강도 사이의 균형이 깨지면 균열이 생기게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 유기 고분자를 이용한 복합물을 솔-젤 공정에 도입하려는 시도가 이루어 지고 있다. 예를 들어 기계적 물성이 좋지 않은 폴리비닐 아세테이트[poly(vinyl acetate)]나 폴리비닐 알코올[poly(vinyl alcohol)]에 TEOS를 사용하여 하이브리드를 얻을 때 VTES를 커플링제로 사용하면 인장강도를 향상시킬 뿐만 아니라 차단 막(carrier film)으로 쓸 때에는 산소 투과도를 감소시키기 때문에 식품 포장재료로서의 응용 가능성을 보여주고 있다[5].

3. 실험

3-1. 솔(sol) 용액의 제조

젤화(gelation)를 위한 전구체로는 4관능기(tetra-functional)인 TEOS[tetraethyl orthosilicate; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; Aldrich, 98%]와 비닐기($\text{CH}_2=\text{CH}$ -)가 반응이 없는 3관능기(tri-functional)인 VTES(vinyltriethoxysilane; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; Aldrich, 98%)를 사용하였으며 가수분해를 위해 3차 증류수를 사용하였다. 실험의 전체적인 진행과정은 Fig. 1에 나타내었다. 촉매는 염산(Junsei, extra pure GR)을 사용하였으며 공통용매로는 에탄올(Merck, absolute GR)이 사용되었다. 촉매인 고농도 염산(35%)을 물과의 물 비가 0.04가 되도록 염산 67.1 ml에 3차 증류수 337.7 ml를 혼합한 뒤 염산의 증발을 막기 위해 15 °C에서 보관하였다. Fig. 1에 표시된 조성고 같이 TEOS와 VTES의 조성별 혼합액에 같은 물 비의 에탄올을 정량하여 혼합한 후에 완전히 투명하게 될 때까지 약 1분 동안 자기 교반기로 교반하였다. 준비된 촉매를 조성에 맞게 혼합한 뒤 젤화 과정을 살펴 보기 위하여 약 30분간 교반하여 완전한 가수분해 반응을 유도하였다.

3-2. 자외선 분광 분석

가수분해 반응의 진행과 축합 반응의 진행을 측정하기 위하여 용액 상태의 솔 용액을 석영 큐벳에 담은 뒤 자외선 분광기(UV-Visible spectrophotometer, Varian, Cary-3)를 이용하여 시간에 따라 상온에서 투명도를 조사하였다[6]. 이때 시료의 증발을 막기 위해 파라핀 필름으로 석영 큐

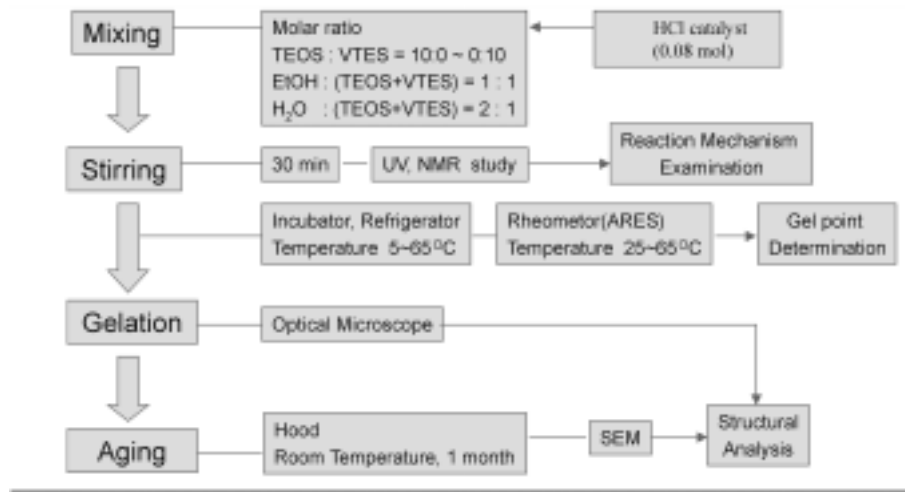


Fig. 1. Experimental procedures.

벧을 밀봉하였다. 측정 시료의 조성은 TEOS와 VTES 만의 단일 성분만 함유한 솔 용액과 같은 물 비의 혼합 솔 용액 세가지 시료에 대해서 각각 수행하였다.

3-3. 핵자기 공명 분광 분석

솔 용액의 시간에 따른 화학 조성의 변화를 관찰하기 위해 TEOS와 VTES의 물 비가 동일한 솔 용액에 대해 상온에서 핵자기 공명 분광 분석을 수행하였다. ^{29}Si NMR은 AMX 500 Bruker(11747 T)를 이용하였으며 먼저 스캔 속도가 빠른 10 mm 튜브로 반응의 과정을 측정하였으며 분별력이 뛰어난 5 mm 튜브를 이용하여 재현성을 검토하였다. 액상 ^{29}Si NMR에서 사용된 인자는 Iwamoto 등[7]에 의해 수행된 실험과 같다. 진동폭(pulse width)은 10 μs , 완화 지연(relaxation delay)은 6초이며, 기준 물질은 TMS(tetramethylsilane)로, 잠금(locking) 용매로는 CDCl_3 (chloroform-d)가 사용되었다. 이때 사용된 시료 용액의 양은 직경 10 mm 튜브에서는 4 cm^3 의 TEOS/VTES 시료에 0.1 cm^3 의 TMS와 0.9 cm^3 의 혼합액을 가한 뒤 첨가제로 쓰이는 Si spin 이완제인 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [triacetylacetonatochromium(III)]를 원액 시료에 0.01 M을 투입하였다. 그 후 균일한 상태가 될 때까지 약 2분간 잘 흔들어 준 뒤 분석을 수행하였다. 이때 사용된 이완제의 역할은 ^{29}Si 가 긴 spin 이완 시간을 갖기 때문에 발생하는 피크 이동(peak shift) 현상인 negative nuclear overhauser enhancement(NOE)를 억제하는 것이다[8].

3-4. 광학적 분석

조성이 다른 용액 15 ml를 시험관에 각각 담은 후 증발을 막기 위해 뚜껑으로 잘 막은 뒤 15°C에서 65°C까지 10°C 간격으로 젤화와 상거동을 관찰하였다. 이때 젤화 시간은 시험관을 기울여 완전히 흐르지 않는 상태가 되었을 때로 규정하여 측정하였다[9]. 상분리 거동 또한 시각적으로 관찰되었다. 젤화된 시료는 시험관 마개를 연 뒤 상온의 후드(hood)에서 한달 이상 동안 서서히 건조시킨 후에 SEM을 이용해 표면 구조를 분석하였으며 박막 상태의 젤의 거시 구조를 관찰하기 위해 슬라이드 글래스 위에서 각 조성과 온도별로 젤화시킨 뒤 광학 현미경(Nikon)을 이용하여 균열과 상분리 거동을 관찰하였다. 상온에서 건조시킨 젤(xerogel)은 간단히 무게와 부피를 측정하여 벌크 밀도(bulk density)를 추산하였다. 각 조성의 명명은 반응 전구체 TEOS와 VTES의 머리글자를 따서 TV를 쓴 뒤 그 뒤에 TEOS와 VTES 물 비를 그 합이 10이 되도록 표기하였다. 또한 온도별로 실험한 경우 가령, TV37C45의 경우 TEOS와 VTES의 반응 조성 물 비가 3:7이고 온도 45°C에서 실험

한 시료를 의미한다 TEOS와 VTES 단일성분 만으로 제조된 시료의 경우 시료 명을 그대로 TEOS와 VTES로 각각 표시하였다.

3-5. 유변학적 분석

유변학적 상거동과 젤화 시간을 측정하기 위해 시간에 따라 점도와 전단응력을 전단 속도의 함수로 측정하였다. 정상 전단장(steady shear field)에서 $10^6 \text{ cP}[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ 정도의 비교적 높은 점도까지 측정이 가능한 점도계(HAAKE; Rotovisco RV20: HAAKE)를 사용하였다. 젤화 시간을 유변학적으로 결정하기 위해 동적 진동 실험(dynamic oscillation test)이 가능한 ARES 유변기기(Rheometrics)를 사용하였다[10-12].

4. 결과 및 고찰

4-1. 자외선 분광 분석

Fig. 2는 UV 영역인 파장 245 nm에서 시간에 따른 흡광도 변화를 도식한 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 전체적으로 VTES 성분이 증가할수록 이중 결합을 갖고 있는 비닐기로 인해 흡광도가 증가함을 알 수 있다. 순수한 TEOS 만으로 얻어진 시료 TEOS와 TEOS와 VTES 1:1로 혼합된 시료 TV55는 특별한 흡광도의 변화가 없지만 순수한 VTES의 경우에는 85시간 경과후 급격한 흡광도의 증가가 일어났다. 즉,

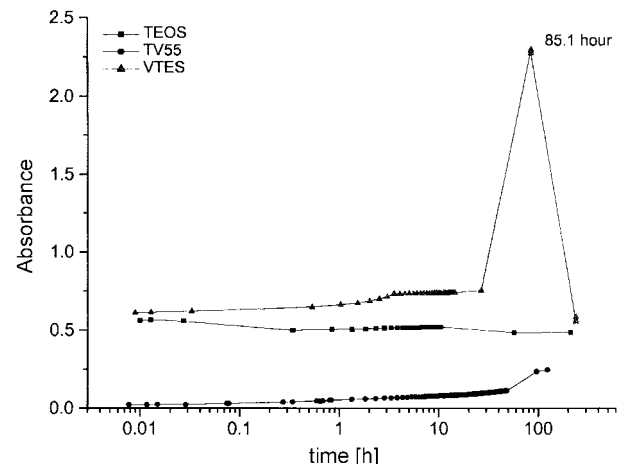


Fig. 2. UV absorbance for the reacting sol as a function of the gelation time.

투과도가 급격히 감소함을 알 수 있으며, 이는 상분리가 일어나 용액이 혼탁해졌기 때문이다. 상분리의 원인은 VTES가 소수성인 비닐기를 다른 시료보다 상대적으로 많이 가지고 있기 때문이다. 하지만, 시간이 지나면서 상분리 되어진 VTES가 겔로 상전이되면서 바닥이 침전이 생겨 용액이 맑아져 다시 투과도가 감소한다. 그 원인은 VTES는 TEOS와 같이 긴 사슬형 중합이 되는 것이 아니라 고리형 젤입자가 되어 상분리된 VTES 중합체가 서로 엉키면서 비중이 용액보다 커지게 되어 UV cell 바닥에 가라 앉게 되고 위 부분은 다시 용액이 맑아져서 투과도가 증가하기 때문이다.

4-2. NMR 분석

Fig. 3과 4는 시료 TV55의 NMR 분석결과로서 각각 초기에 촉매를 넣기 전과 촉매를 넣은 후 최종 젤이 된 후에 분석한 것이다. Fig. 4에서 Q²은 TEOS의 축합된 작용기의 수를 나타내고 T^m은 VTES의 축합된 작용기의 수를 나타낸다. TEOS의 작용기가 4개이므로 Q⁴는 100% 축합된 상태를 나타낸다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 Q³ peak와 Q⁴ peak가 거의 같은 비율로 나타나고 있는 반면 T³가 T²보다 더 높게 나왔다. 이는 VTES가 축합되려는 경향이 더 강함을 나타낸다.

4-3. 유변학적 측정

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 반응 초기의 솔 용액 상태에서는 뉴턴 흐름 거동을 보인다. 반응초기에는 시간이 지남에 따라 polysilicate 농도가

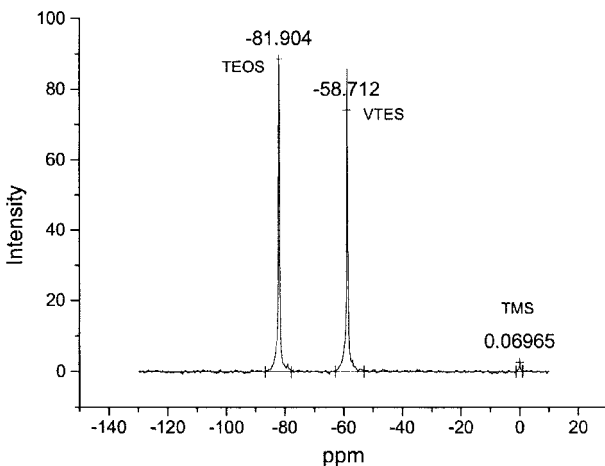


Fig. 3. NMR peaks before the catalyst injection(TV55).

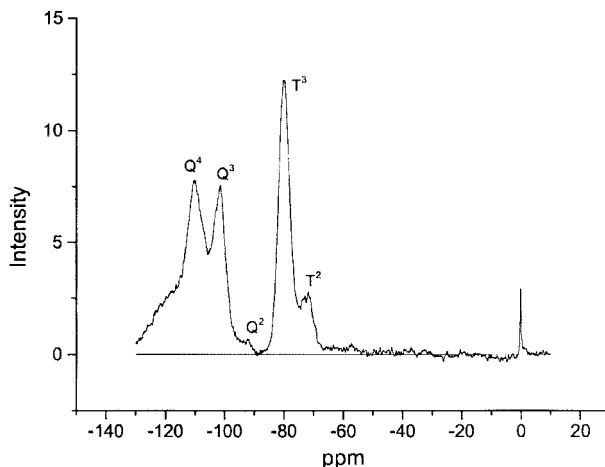


Fig. 4. NMR peaks after the catalyst injection(TV55).

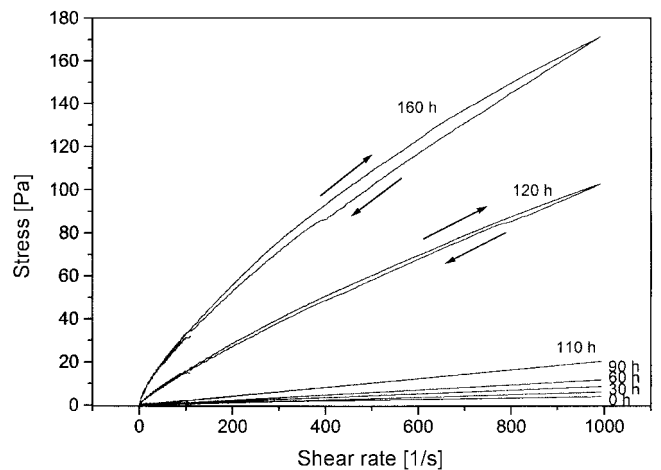


Fig. 5. Shear stress as a function of the shear rate for sample TV37 at various reaction times.

지속적으로 증가하면서 점도가 증가하게 되나 polysilicate 간의 상호 작용은 아직 약하기 때문에 비뉴턴성 거동은 관찰되지 않았다. 그러나, 축합 반응이 더욱 진행됨에 따라 polysilicate의 크기가 증가하게 됨으로써 입자간의 상호작용이 커지게 된다. 이러한 polysilicate 입자의 크기가 성장하여 고체의 부피 분율이 임계점에 도달하면 낮은 전단속도(shear rate)에서는 높은 점도를 나타내고 높은 전단속도에서는 멍쳐진 입자들이 깨어지기 때문에 점도는 감소하게 되는 전단담화(shear thinning)거동을 나타낸다. 한편, VTES 시료에 대해서는 단순히 시간에 따라 점도만 증가하는 뉴턴거동이 우세하게 나타났다. 이와 같은 결과로부터 VTES 시료의 경우 어느 정도 입자가 성장되면 상분리가 일어나서 더 이상 성장하지 못한다는 것을 알 수 있으며 이는 앞서 UV 실험의 결과로도 알 수 있었다. 이러한 상분리의 원인은 VTES가 화학 구조적으로 볼 때 반응성이 없으며 소수성을 띄는 비닐기(-CH=CH₂)를 갖고 있기 때문이다 [13]. TEOS만 함유된 시료에 비해 그 경향이 약하지만, 시료 VTES에서는 살리실산 고분자(silicic acid polymer)의 크기가 초기에 충분히 작으면 서로 수소 결합이 가능하고 극성기인 -OH가 살리실산 고분자 쪽으로 배향하기 때문에 액상침전체(liquid precipitate)를 형성하게 된다. 전체적으로 유기 그룹이 바깥쪽으로 배향하게 됨으로써 염산이나 가성소다와 같이 염이 가해진 극성을 나타내는 물이나 약한 극성을 나타내는 알코올에서 상분리를 일으키게 된다. 입자분산계의 표면 거동으로 미루어 보면 액상 침전물의 표면 이중층의 두께(debye length)가 강한 염의 존재로 인해 얇아짐에 따라 정전기적 반발력보다는 반데르발스(van der Waals)힘에 의해 서로 멍쳐게 된다. 이런 관점으로 보면 VTES의 양이 증가할수록 젤화가 느려지게 되며 마치 입자에 소수성 코팅을 하는 역할을 하게 된다. 이러한 현상은 낮은 pH 영역에서만 일어나는데 이는 pH가 높게 되면 Si-OH가 Si-O⁻로 치환되기 때문에 반발력이 발생하고 수소 결합이 어려워지기 때문이다. 이와 유사하게 고분자의 농도가 증가함에 따른 점도 증가로 인하여 확산이 저해를 받기 때문에 젤화가 느려지고 또한 흡착으로 인한 작용기의 기능을 떨어뜨리는 현상이 보고되었다[9].

Fig. 6은 Winter[11]가 제시한 동적 다중파장(dynamic multiwave) 실험을 이용하여, 각 온도 별로 젤화시간을 유변학적으로 측정된 값으로 전체 반응 솔 용액중 알콕사이드의 VTES 함량에 따라 도시한 그림이다. 그래프에서 알 수 있듯이 VTES 함량이 많아질수록 전반적으로 젤화시간도 증가하지만 선형적으로 비례하지 않음을 알 수 있다. 이는 다음의 두 가지 상반된 효과때문으로 생각된다. TEOS의 경우 NMR 분석결과[14]에서와 같이 축합 반응의 속도가 빠르기 때문에 이런 면만 본

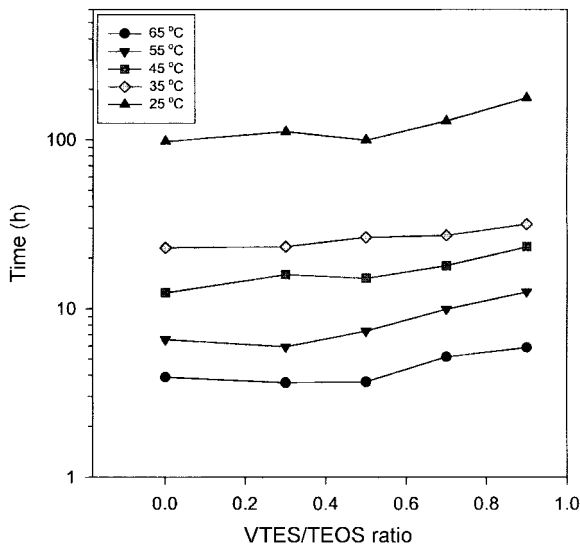


Fig. 6. Gelation time as a function of the molar ratio of VTES/TEOS at various temperatures.

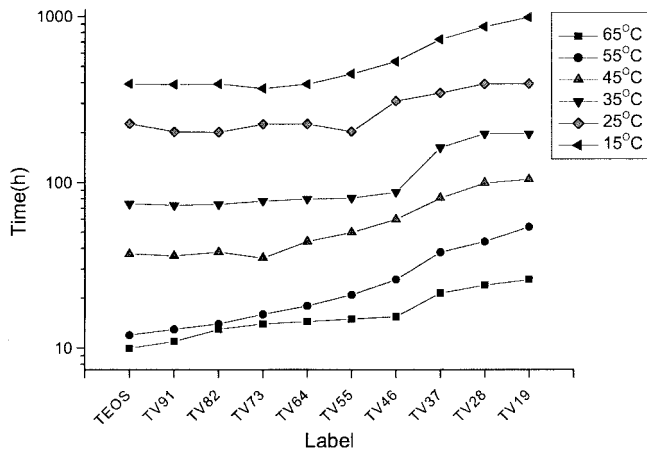


Fig. 7. Gelation time as a function of the composition of TEOS/VTES at various temperatures.

다면 TEOS 농도가 높을수록 젤화 시간도 짧아질 것으로 예상된다. 그러나, 한편 산 조건에서 TEOS가 많은 경우 앞서 상분리 거동에서의 설명처럼 액상침전물(liquid precipitate)의 형성이 증가하여 젤화가 지연된다. 따라서 젤화 시간이 가장 빠른 적정한 조성비가 존재한다.

Fig. 7은 밀폐된 시험관에 시료를 넣은 후 시각적인 방법으로 젤화 시간을 측정한 결과를 조성과 온도에 따라 도시한 그래프이다. 경향성은 앞서 유변학적 방법으로 얻은 결과와 유사하지만 실제로 젤화시간은 더 길어졌다. 이는 증발이 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 유변기기에서는 축의 회전을 위해서 약간의 공간을 필요로 하기 때문에 외부 공기가 침투되며, 이는 젤화에 많은 영향을 준다는 것을 의미한다.

Fig. 8은 광학현미경을 이용하여 여러 조성으로 제조된 젤 시료의 표면을 상온에서 관찰한 사진이다. 결과에 의하면, 표면 물폴로지(morphology)는 온도에 크게 의존하지 않았다. 현미경사진에서 볼 수 있듯이 VTES 양이 증가할수록 균열이 감소함을 알 수 있으며 기공(pore)이 커짐을 알 수 있다. 기공이 작아질수록 모세관 응력(capillary stress)이 커지기 때문에 균열이 생긴다. 이렇게 기공이 커지는 이유는 VTES의 작용기 하나가 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)이기 때문이다. 이러한 비닐기는 반응성이 없고 극성 용매 상에서 소수성을 띄기 때문에 VTES가 많이 들어갈수록 상

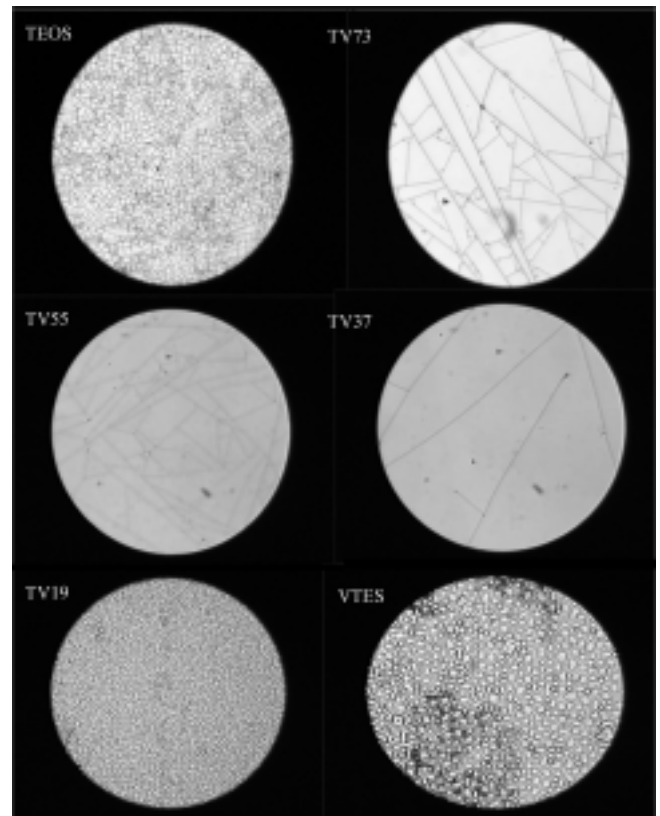


Fig. 8. Surface morphology observed by a microscope.

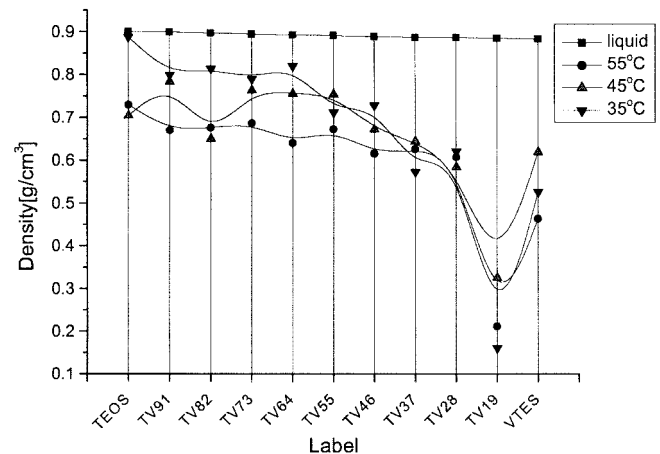


Fig. 9. Bulk density as a function of the composition of TEOS/VTES for various xerogels.

분리가 되려는 경향이 증가한다. 또한 마지막 사진에서 볼 수 있듯이 순수한 VTES 시료의 경우 완전히 상분리된 영역이 나타남을 알 수 있다.

Fig. 9는 여러 온도에서 젤화시킨 시료를 약 1개월간 상온의 후드에서 건조시킨 xerogel의 벌크 밀도를 측정한 것이다. 저온에서 젤화시킨 시료가 좀더 밀도가 높았지만 그다지 차이는 없고 조성에 따라 살펴보면 TV19 시료에서 밀도가 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 이 조성이 상분리되는 조성인 VTES 시료 바로 앞의 전이 단계인 것으로 판단된다.

Fig. 10은 실제로 미세 구조가 어떻게 다른지 50,000배 배율의 SEM으로 관찰한 사진들이다. VTES 성분이 증가하는 방향으로 각각 TEOS, TV73, TV37, TV19 시료를 표시한다. SEM 사진에서 볼 수 있듯이 시료 TV19가 나머지 시료들과 크게 대별됨을 알 수 있다. TV19의 경우

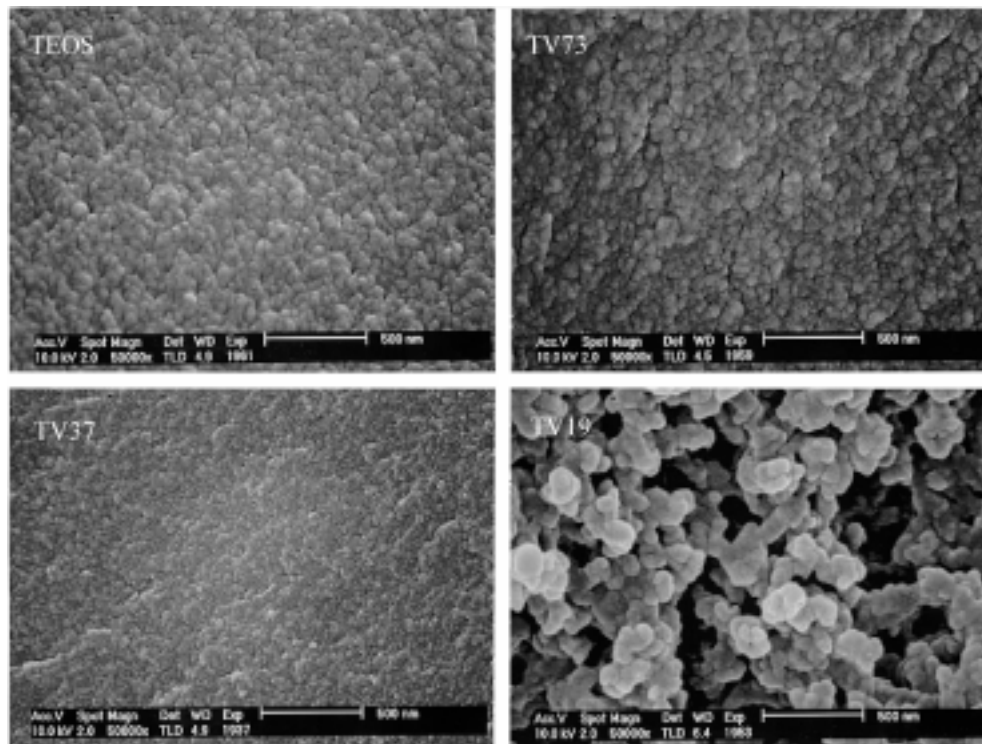


Fig. 10. SEM images of TEOS/VTES gels.

매우 뚜렷한 다공성 구조를 나타내고 있으며 VTES 시료의 경우 침전된 입자의 모양이 잘 식별됨을 알 수 있다. 앞서 언급하였듯이 VTES 시료의 경우 소수성을 띄는 비닐기에 의해 표면이 구성되어 있음을 알 수 있다. 솔-겔 반응은 젤화가 된 이후에도 계속 반응이 진행되기 때문에 젤화되었을 때의 형태를 그대로 유지한다고 보기는 어려우나 이는 상대적으로 TV19 시료가 젤화가 되고 난 뒤 그 구조를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. 비록 산에서의 용해 반응은 염기 조건에서보다 떨어지기는 하지만 약 1개월의 숙성과 건조를 거치는 동안 이러한 용해 반응의 영향을 받지 않을 수 없다. 하지만 표면이 소수성 비닐기로 코팅된 형태의 TV19의 경우 용해 반응이 비닐기로 인해 저해된다. 산에서의 축합 반응의 기작(mechanism)에서 축합 반응의 역반응은 H_3O^+ 의 치환 반응으로 진행되기 때문에 소수성의 비닐기로 코팅된 TV19의 경우 H_3O^+ 의 공격이 쉽지 않을 것으로 예상된다. 결국 젤화된 후의 구

조를 그대로 갖고 있을 것이다.

Fig. 11은 젤화 시킨 후 건조시켜 만든 xerogel의 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 TV19 시료로 만든 xerogel은 거의 수축이 없어서 원래의 시험관의 크기와 같았으나 다른 시료의 경우 젤이 된 이후에 그 부피가 무려 70% 이상 줄어든 것을 볼 수 있다. 즉, TV19의 경우 거의 수축이 없기 때문에 젤이 된 상태의 구조가 그대로 유지됨을 알 수 있다. TV19 시료를 제외한 대부분의 시료에 대해서 알 수 있듯이 실제 젤화 지점의 구조와 최종 안정한 xerogel 상태의 구조는 상당히 차이가 있음을 알 수 있다. 이러한 사실은 솔-겔 공정에 의해 만들어진 소재의 후처리 과정이 반드시 필요함을 의미한다.

5. 결 론

TEOS/VTES 혼합 코팅 용액에서 VTES 양이 증가할수록 젤에서 균열이 감소하며 젤의 기공이 커짐을 알 수 있었다. 이는 VTES가 극성용매에서 소수성을 띄기 때문에 상분리를 일으키기 때문이다. 또한 온도에 따라서 젤화시간은 급격히 감소하였으며 VTES 농도에 따라 대체적으로 젤화시간이 증가하는 경향을 보였으나 최소 젤화시간은 적정 농도에서 일어났다. TV19 시료의 경우 다공성의 소수성 구조로서 젤이 된 이후에도 수축이 거의 없고 큰 기공을 가지며 밀도가 가장 낮았다. 하지만 TV19 시료를 제외한 대부분의 시료는 젤이 된 이후에도 반응이 지속돼 70% 이상의 부피수축이 일어났다. 이로부터 초기 젤화된 젤의 구조와 최종 안정한 xerogel 상태의 구조는 상당히 차이가 있음을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단(KOSEF 971-1109-058-2)과 Brain Korea 21 사업에 의하여 지원되었다.

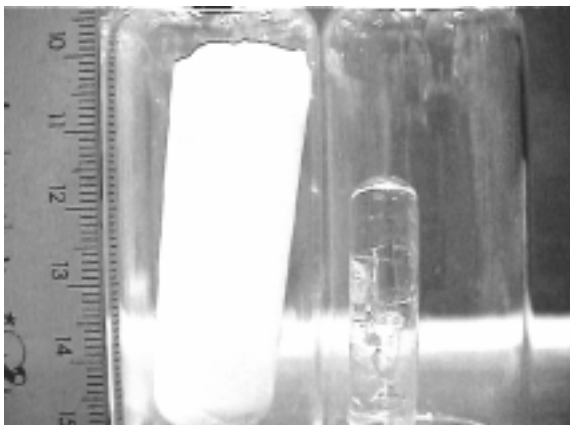


Fig. 11. Xerogel photo of TV19 and TV91.

참고문헌

1. Park, D. G.: *Polymer Science And Technology*, **8**(3), 248(1997).
2. Park, J. O.: *Polymer Science And Technology*, **8**(3), 261(1997).
3. Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science," Academic Press (1992).
4. Hench, L. L. and West, J. K.: *Chem. Rev.*, **90**, 33(1990).
5. Lee, S.-Y., Lee, J.-D. and Yang, S.-M.: *J. Mat. Sci.*, **34**, 1233(1999).
6. Kim, K.-S. and Kim, W.-S: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 56(1999).
7. Iwamoto, T. and Mackenzie, J. D.: *J. Mat. Sci.*, **30**, 2566(1995).
8. Marsmann, H.: in "NMR-17, Oxygen-17 and Silicon-29," Springer, Berlin(1981).
9. Agren, P. and Rosenholm, J. B.: *J. Colloid. Int. Sci.*, **204**, 45(1998).
10. Khan, S. A., Prud'Homme, R. K., Rabinovich, E. M. and Sammon, M. J.: *J. Non-Crystalline Solids*, **110**, 153(1989).
11. Winter, H. H.: *Polymer Sci. Tech.*, **27**(22), 1698(1987).
12. Tung, C. Y. M. and Dynes, P. J.: *J. Appl. Polm. Sci.*, **27**, 569(1982).
13. Iler, R. K.: "The Chemisry of Silica," Wiley & Sons. Inc., 292(1979).
14. Eu, Y.-J., Kim, D.-J. and Bae, B.-S.: *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **13**, 409(1998).