

## 졸-겔법에 의한 방사성 실리카 졸의 합성과

### 유리섬유의 제조

권오현, 강필현, 양현수

충남대학교 대학원 공업화학과

## The synthesis of spinnable silica sol and preparation of glass fiber by sol-gel process

Oh H. Kwon, Phil H. Kang, Hyun S. Yang

Dept. of Industrial Chemistry, Graduate School, CNU, Taejon

### 서론

졸-겔법은 상온근처에서 겔용액으로부터 섬유를 만든 후 열분해에 의해서 고순도의 유리섬유 및 세라믹 섬유로 전환이 가능하기 때문에 종전의 용융법의 결점을 해결할 수 있다. 금속알콕사이드를 졸-겔법으로 섬유화시키려면 pH 7 이하의 금속염 수용액을 농축시킨 다음 대기중에서 밀폐된 상태로 숙성시키면서 고분자화를 유도하여 섬유화에 필요한 점성을 갖는 졸을 제조한 다음, 섬유형태화하여 대기중에서 밀폐상태로 겔화시킨 다음 열분해하여 유리섬유화하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다.

한편 Sakka 등은 분산매인 용매하에서  $[H_2O]/[TEOS]=2.0$ 인 경우에 산촉매를 첨가하여 pH 7 이하에서 가수분해를 행하고 가수분해와 축중합반응도중에 방사가 가능한 용액을 얻어서 적당한 방법에 의해 농축시킨 다음 대기중에서 20-25°C의 온도로 밀폐된 상태로 숙성시키면서 고분자화를 유도하여 섬유화에 필요한 점성을 갖는 졸을 제조하였다. 그리고 이 졸에서 유리봉을 이용하여 섬유를 인발한 다음 밀폐된 상태에서 겔화하여 유리섬유의 전구체인 겔섬유를 얻었으며 이 섬유를 1,000°C 이하에서 열분해하여 유리섬유를 얻었다. 그러나 이들의 경우 과량의 물로 인해 가수분해가 많이 일어나서 방사가 가능한 시점에서 단시간의 급격한 점도의 증가로 인하여 반응시간 조절이 용이하지 않고 장시간 섬유를 인발할 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 Sakka 등의 섬유연구를 기초로 하여  $[H_2O]/[TEOS]=1.7$ 인 경우에 산촉매를 첨가하여 가수분해와 축중합반응을 행하고 섬유를 인발할 수 있는 점도에서의 급격한 점도변화를 조절하여 장시간 섬유를 겔화없이 인발할 수 있는 조건을 설정하기 위하여 TEOS의 졸-겔 전이과정 중 TMS화를 통한 알콕사이드 용액의 반응시간에 따른 분자량과 점도의 변화를 통하여 방사성을 검토하였으며 이때 최적조건에서의 겔섬유의 제조와 이를 열분해하여 얻은 유리섬유의 특성을 FT-IR, XRD, SEM 등을 통하여 관찰하였다.

## 실 험

### 1. 졸용액의 제조

Table 1. Compositions of the Starting Solutions for SiO<sub>2</sub> Fiber

No.	TEOS (M)	H <sub>2</sub> O (M)	HCl (M)	EtOH (ml)	Temp. (°C)	Time (hr.)
T-1	0.3	0.51	0.003	20	80	1
T-2	0.3	0.51	0.003	20	80	2
T-3	0.3	0.51	0.003	20	80	3
T-4	0.3	0.51	0.003	20	80	4
T-5	0.3	0.51	0.003	20	80	5
T-6	0.3	0.51	0.003	20	80	6
T-7	0.3	0.51	0.003	20	80	7

고분자 합성장치에 Table 1에 나타난 합성조건으로 에탄올 20ml에 TEOS와 염산 0.09ml를 가하고 강하게 교반하면서 졸을 혼합시킨다. 여기에 물을 적가칼대기를 이용하여 약 30분동안 천천히 적가하고 반응온도를 80°C로 유지하여 각각의 시간동안 Yoldas의 방법에 따라 가수분해-축중합반응을 시켰다. 반응이 끝난 후 반응생성물을 실온으로 냉각시키고 회전증발기를 이용하여 20 torr, 60°C에서 1시간동안 용매를 제거하여 졸용액을 얻었다. 이 졸용액을 대기중에서 밀폐된 상태로 20-25°C에서 숙성시킴으로써 서서히 고분자화를 유도하여 섬유화에 필요한 점도를 갖는 졸용액을 제조하였으며 섬유화에 필요한 점도를 갖게 된 졸을 방사기를 이용하여 섬유를 방사하면 공기중에서 쉽게 겔화 및 건조가 이루어져 섬유가 형성된다. 방사기는 노즐구멍이 한개인 것을 사용하였으며 상온에서 질소압을 2 bar 정도로하여 유리섬유의 전구체인 겔섬유를 얻었으며 이를 열분해하여 유리섬유를 얻었다.

### 2. 알콕사이드용액의 TMS(trimethylsilylation)화

섬유화에 필요한 점도를 갖게된 졸용액이 겔화하기 전 약 10 ml의 시료를 채취하여 수평균분자량( $\bar{M}_n$ )과 진성점도[ $\eta$ ]를 측정하기 위하여 알콕사이드 용액을 TMS화한다. 가수분해도중 알콕사이드 용액중에 생성하는 고분자는 화학적으로 활성인 미반응의 -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 기나 -OH 기가 존재하며 이들 기는 분자량 측정 또는 점도의 측정중 계속해서 증합하는 경향이 있어 TMCS를 사용하여 -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기나 -OH기를 trimethylsily기[-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]로 교환하여 용액의 안정화를 행하는데, 먼저 hexamethyldisiloxane을 합성하여 정제한 후 여기에 10ml의 졸용액을 첨가하여 반응시킨 다음 정제과정을 거쳐 안정화된 용해성 실록산 고분자를 얻는다.

결과 및 고찰

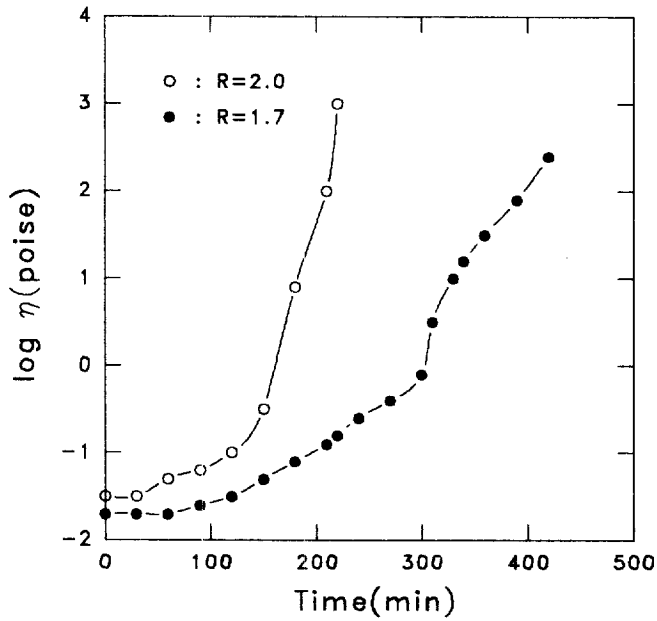


Fig.1. Change of viscosity of TMS polymers with reaction time at 80 °C.

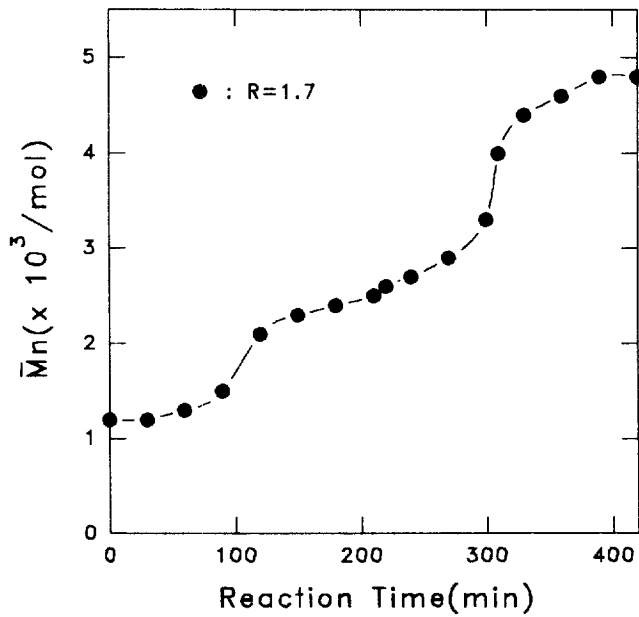


Fig.2. Change of  $\bar{M}_n$  of TMS polymers with reaction time at 80 °C.

방사가 가능한 조건은 알콕사이드 졸용액이 선형고분자이거나 막대모양의 입자이어야 하는데 TEOS의 경우 물의 양이 2이하일 경우에 이 같은 현상이 나타나 방사가 가능하며 일반적으로 방사가 가능한 점도는 10-100 poise이다.

Fig.1에 의하면 R=2.0인 경우에는 180min정도 반응시켰을때 점도가 10 poise가 되어 방사성이 나타나지만 이후 짧은 시간내에 점도변화가 급속도로 증가해 망상구조로 되어 방사가 불가능하게 된다. 그러나 R=1.7인 경우에는 반응시간에 따라 점도가 급격히 증가하다가 반응시간이 320min정도 경과되었을때 점도가 10 poise가 되어 방사가 가능하게 되었고 10 Poise에 도달한 후에는 점도증가율이 감소함으로써 졸의 겔화없이 장기간 섬유를 인발할 수 있었다. 점도증가율이 갑자기 감소하는 이유는 위와 같은 현상을 고려해서 합성시에 물의 양을 적게 첨가함으로써 가수분해율을 조절할 수 있었기 때문인 것으로 사료되었다

Fig.2에서는 R=1.7인 경우의 수평균분자량 변화를 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 t=0 일때 TMS화한 Siloxane 고분자의 수평균분자량은 1160 으로 약 300min까지는 단계적으로 서서히 증가하여 점차적으로 증가하였고, 그 이후는 급격히 증가하여 반응시간이 증가함에 따라 점차적으로 증가하는 것으로 나타났다.

또한 Figs.1,2를 고려해 볼 때 위의 조건을 모두 만족시킬 수 있는 T-6 졸용액만이 방사가 가능하여 겔섬유를 인발할 수 있었으며 겔섬유의 최적의 열분해 온도는 800-1000℃ 사이였다.

### 참고문헌

1. S.Sakka and K.Kamiya, *J.Non-Cryst.Solids*, **48**, 31 (1982).
2. H.Kozuka, H.Kuroki and S.Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 226 (1988).
3. K.Kamiya, Y.Iwamoto, T.YoKo and S.Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 195 (1988).
4. D.Y.Shin and S.M.Han, *J. Kor. Ceram. Soci.*, **31**(2), 220 (1994).
5. S.Sakka, Y.Tanaka and T.Kokubo, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 24 (1986).
6. 作花濟夫, : ゴル-ゲル法の科學: 機能性ガラスおよびセラミックスの低温合成, アグネ承風社. 東京(1992).