

솔젤법을 이용한 단분산 실리카 입자의 제조와 실리카 분산액의 유변학적 성질에 관한 연구

이재동, 양승만
한국과학기술원 화학공학과

Studies on preparation of monodispersed silica particle using sol-gel method and rheological behaviors of silica dispersion

Jae-Dong Lee and Seung-Man Yang
Dept. of Chem. Eng., KAIST

서론

콜로이드분야 연구의 많은 부분이 균일한 크기와 모양을 가지는 입자를 제조하고 입자 분산계의 안정성을 향상시키는데 집중되어 왔다. 안정성이 높은 단분산계는 광학적, 자기적, 동전기적 콜로이드 물성이 균일하므로 촉매, 화인세라믹스, 도료, 의약품, 사진 감광제 등 매우 광범위한 분야에서 활용되고 있다. 한편 무기재료의 제조공정에서 새로운 방법으로 각광받고 있는 솔젤법은 매우 다양한 종류의 물질을 만들어 낼 수 있고 상대적으로 낮은 온도에서 원하는 물성을 얻을 수 있는 등 많은 장점이 있다. 솔젤법은 알콕사이드 물질을 전구체로 사용하며 이 알콕사이드의 가수분해로 얻어지는 일종의 알코올 물질의 중합에 의해 산화물을 얻는 방법인데 반응조건에 따라 입자형이나 프랙탈형의 물질을 얻을 수 있다. Stober 등[1]은 이러한 솔젤법을 이용하여 염기성 환경 하에서 tetraethyl orthosilicate (TEOS)와 다른 여러 가지의 실리콘 알콕사이드로부터 단분산의 실리카 (silica, SiO_2) 입자를 얻는 획기적인 발견을 하였다.

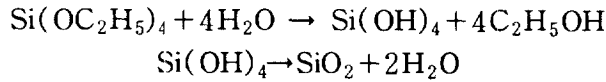
제조한 분산계의 물성이 평형상태에서 우수하더라도 입자 분산을 가공하는 재료공정에서는 그 물성이 현저하게 나빠질 수 있다. 이는 가공공정에 필연적으로 수반되는 흐름에 의하여 계의 미세구조 (microstructure)가 새로이 편성되기 때문이다. 따라서, 분산계의 실제적인 응용을 위해서는 흐름에 의한 미세구조의 형성과정을 이해하여 원하는 방향으로 물성을 제어할 수 있어야 한다. 지금까지의 연구는 대부분이 균일한 분산계를 제조하는데 국한되어 왔으며 실제의 가공공정에서 발생하는 미세구조 형성과 관련된 물성의 변화에 대하여는 매우 제한적인 보고만이 있을 뿐이다. 그러나, 입자의 분산을 이용한 제품의 최종 물성은 평형 물성에도 영향을 받지만 가공공정에서 발생하는 계의 형상학적 구조변화에 더욱 큰 영향을 받으므로 이에 대한 연구도 균일한 입자의 제조와 병행하여 필수적으로 수행되어야 한다.

본 연구에서는 솔젤법을 이용하여 여러 조작변수 (알콜의 종류, 촉매의 종류, 촉매의 첨가량, 물의 양 등)의 조절을 통한 단분산 실리카 입자의 제조에 관하여 조사하고, 여기서 제조된 입자의 안정화 및 분산계의 미세구조 변화의 조사를 위해서 유변학적 물성과 광유변학 (rheo-optics)의 성질을 조사하는 것을 목적으로 한다.

이론

솔젤법에 의한 TEOS의 중합반응은 사용되는 산 혹은 염기의 촉매에 따라서 변화한다. 일반적으로 산촉매의 사용 시에는 입자로의 성장보다는 3차원적 구조의 젤이 형성되며, 염기촉매 (보통, ammonium hydroxide)의 사용 시에는 구형의 입자가 제조된다. 두 과정 모두 TEOS의 가수분해 (hydrolysis)와 중합반응

(polymerization)의 단계를 거치며, 이의 반응 메카니즘은 다음과 같다 [1, 2]



염기성 환경 하에서의 TEOS의 반응은 암모니아수의 촉매작용에 의하여 삼차원적이 망상구조보다는 구형의 입자가 제조된다 [1].

입자분산액 (silica dispersion)의 유변학적 특성을 조사하기 위하여 HAAKE viscometer를 이용하여 점도를 측정하고, 광유변화 장치를 이용하여 분산액이 가지는 복굴절 (birefringence, δ')와 복흡수 (dichroism, δ'')을 조사할 수 있다. 일반적으로, 분산액의 복굴절과 복흡수는 고분자 용액의 그것과는 달리 매우 작으며, 하나의 장치로는 두개의 값을 모두 측정할 수는 없다. 이를 위해서 두개의 alignment를 고려해야 하고 하나의 alignment를 통해서 복흡수와 배향각(χ_1)을 조사하고, 다른 alignment를 이용하여 복굴절과 배향각(χ_2)을 구할 수 있다. 이 두 alignment의 해석을 위한 intensity의 결과식은 다음과 같다.

Alignment I

$$\text{L-P}(0^\circ)\text{-PEM}(45^\circ, \delta_m)\text{-QWP}(0^\circ, 90^\circ)\text{-Sample}(\chi_1, \delta', \delta'')\text{-D}$$

$$\frac{I}{I_0} = \cosh \delta'' - \sinh \delta'' \sin 2\chi_1 \sin \delta_m - \sinh \delta'' \cos 2\chi_1 \cos \delta_m$$

Alignment II

$$\text{L-P}(0^\circ)\text{-PEM}(45^\circ, \delta_m)\text{-QWP}(0^\circ, 90^\circ)\text{-Sample}(\chi_2, \delta', \delta'')\text{-QWP}(0^\circ, 90^\circ)\text{-P}(-45^\circ)\text{-D}$$

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} [&\cosh \delta'' + (\sin \delta' \cos 2\chi_2 - \sinh \delta'' \sin 2\chi_1) \sin \delta_m \\ &- (\sin \delta' \cos 2\chi_2 + \sinh \delta'' \cos 2\chi_1) \cos \delta_m] \end{aligned}$$

여기서 $\delta_m = A \sin \omega t$ 이다.

실험

실험에 사용하는 알콕사이드로는 TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich)를 사용하였고, 염기성 촉매로 암모니아수 (NH_4OH , 11.4M by titration method, Aldrich)를 선택하였다. 알콜의 효과를 보기 위하여 methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol을 이용하여 실험하였다. 솔젤법을 통한 실리카 입자의 제조는 상온에서 이루어지며, 알콜, 물, 암모니아수의 용액에 TEOS를 첨가하여 반응을 진행시킨다. 이때 물과 암모니아수의 농도를 변화시키면서 반응을 진행한다. 얻어진 입자의 분리는 원심분리법을 이용하여 침전물을 분리하고 이를 건조하여 백색의 powder를 얻는다.

얻어진 입자의 안정화의 조사를 위해서 염(예, NaCl)을 첨가하며, 폴리비닐알콜 (PVA)과 같은 고분자 계면활성제의 효과도 함께 조사한다. PVA의 흡착특성을 조사하기 위하여 0~10000ppm 농도에서의 흡착성질을 조사한다. 흡착된 PVA의 농도는 iodine reagent와의 착화합물의 형성에 기인한 녹색의 피크를 이용하며,

이는 UV spectrophotometer에서 670nm에서 나타난다.

입자분산계가 가지는 유변학적 성질을 조사하기 위해서 HAAKE viscometer를 이용하고 흐름장애 기인한 물폴로지의 변화를 조사하기 위해서 광유변학 장치를 이용하여 분산액이 가지는 복굴절, 복흡수, 그리고 배향각을 조사한다. 광학장치에서 얻어지는 결과는 위의 이론에 기인하여 각각의 값들을 얻어낼 수 있다.

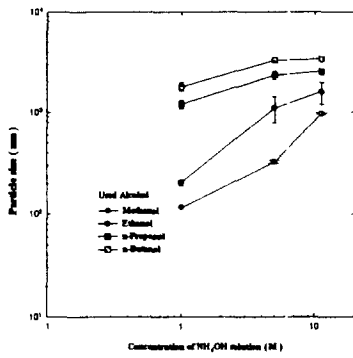
결론

반응에서 제조되는 최종 입자의 크기와 형상은 사용되는 알코올의 종류, 반응시 사용되는 촉매 (산 혹은 염기), 첨가되는 물의 양에 크게 영향을 받는다. 그림 1은 본 연구에서 얻어진 결과로 알코올의 크기가 클수록 즉 $\text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} < \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 의 순서로 더욱 더 커다란 크기의 입자가 제조되었다. 그림 2는 첨가된 촉매의 농도효과로 암모니아의 농도가 높아질수록 더욱 커다란 크기의 최종 입자가 제조됨을 보여준다. 반응의 진행에 필수적인 수화반응 (hydrolysis)은 물의 첨가에 따라서 촉진되므로 반응시의 TEOS/ H_2O 비에 영향을 받는다. 본 연구에서 얻어진 최대입자의 생성은 물이 4~7 mole/L의 농도에서 얻어짐을 확인하였고 이는 Stober등의 결과와도 유사함을 확인하였다. 그리고 이때의 TEOS/ H_2O 의 물 비는 18 정도가 최적이며, 이는 위에 주어진 반응식의 이상적 물 비인 0.5와는 다른 값으로, hydrolysis와 condensation의 두 반응이 복합적으로 진행됨 나타낸다. 모델 단분산 입자의 제조는 부탄올과 메탄올의 1:1 혼합물에서 이루어졌으며 다른 제조방법보다 매우 균일한 분포를 가지는 입자를 얻었다.

콜로이드의 안정화를 위해서 염, 계면활성제, 고분자 등이 첨가된다. MIs료의 안정화를 위해서 염으로 NaCl을 첨가하였고 고분자로 PVA를 사용하였다. 실리카 입자가 가지는 ζ -potential의 측정을 통해서 pH=2정도에서 point of zero charge (PZC)를 보이고, pH < 2에서는 +의 표면전하를, pH > 2에서는 -의 표면전하를 가짐을 확인하였고, 이는 기존의 다른 실리카의 값과도 비슷한 결과이다. PVA의 첨가시 실리카 입자 분산계의 안정성은 고분자의 흡착에 의한 입체안정화를 통해서 얻어진다. 실리카 분산액이 보이는 복굴절과 복흡수는 alignment I, II를 통해서 얻어진다. 특히 alignment I에서는 복굴절의 존재와 상관없이 복흡수만이 측정되므로 쉽게 복흡수를 조사할 수 있으며, 이의 결과를 가지고 alignment II에서 얻어진 결과에 대입하여 복굴절과 배향각을 조사할 수 있다.

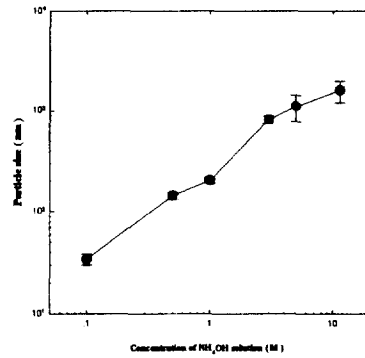
참고문헌

1. W. Stober et al., *J. Coll. Int. Sci.*, 26, 62 (1968).
2. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press Inc. (1990).
3. S.J. Johnson, P.L. Frattini, and G.G. Fuller, *J. Coll. Int. Sci.*, 104, 440 (1985).
4. W.-J. Kim, **Effects of Solubilized Additives on the Rheological Properties of CTAB Solutions**. MS thesis, KAIST, 1996.



Silica particle size as a function of concentration of NH_4OH solution with various alcohol (EtOH=40ml, TEOS=10ml, NH_4OH solution=10ml).

FIGURE 1



Silica particle size as a function of concentration of NH_4OH solution (EtOH=40ml, TEOS=10ml, NH_4OH solution=10ml).

FIGURE 2

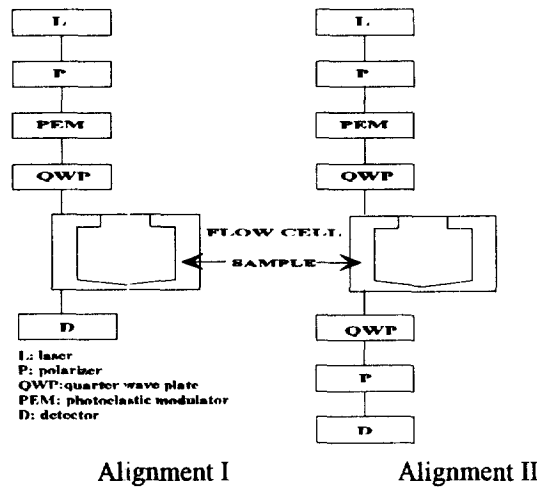


FIGURE 3. Schematic diagram of the apparatus of flow -induced birefringence and dichroism