

## Sol-Gel법에 의해 제조된 Silica Sol의 방사성과 유변학적 특성

송기창(정)

건양대학교 화학공학과

### Spinnability and rheological properties of silica sols prepared by the Sol-Gel process

Ki Chang Song

Department of Chemical Engineering, Konyang University

#### 서론

졸-겔법에 의한 Silica섬유의 제조공정은 출발물질인 Tetra Ethyl Ortho Silicate(TEOS)에 물, 알코올 및 소량의 염산을 첨가시켜 균질한 용액으로 만든 후, 일정온도에서 반응시키면 TEOS의 가수분해 및 중축합반응이 일어나 용액의 점도가 상승하여 일정점도에서 방사성(Spinnability)을 나타내게 된다. 이때 이 졸을 적당한 방법으로 방사시켜 Silica섬유를 제조하게 된다.[1-3] 이때 모든 조성의 출발용액이 반드시 방사성을 나타내는 것은 아니며 합성된 졸의 조성이 섬유를 방사하기에 적당하여야 한다. 따라서 최근에 본 저자는  $H_2O/TEOS$ ,  $HCl/TEOS$ , Alcohol/TEOS 몰비 및 온도 등의 반응조건을 변화시키면서 그에 따른 Silica졸의 방사성 여부를 조사한 바 있다.[4] 합성된 Silica졸의 방사성 여부는 용액중의 Polysiloxane고분자의 구조 차이에 의해 결정되며 이때 이 졸의 Shear rate 변화에 따른 점도변화와 같은 유변학적 특성(Rheological Properties)을 조사하게 되면, 고분자구조에 관한 정보를 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는  $H_2O/TEOS$ ,  $HCl/TEOS$ , Alcohol/TEOS 및 반응온도 등의 반응조건을 변화시키면서 생성된 Silica졸의 방사성여부를 조사하고, 이때 방사성을 보이는 용액과 그렇지 못한 용액의 유변학적 특성차이를 조사하였다.

#### 실험

##### 1. Silica졸의 합성

출발물질로서 Aldrich사 제조의 98% TEOS를 사용하였다. 먼저 일정한 물수의 TEOS를 유리비이커에 담고 Alcohol을 첨가해 TEOS를 희석시켰다. 이 TEOS-Alcohol계에 미리 준비한 HCl과 물의 혼합용액을 뷰렛을 사용해 조금씩 적가하면서 상온에서 자기교반기를 사용해 1시간 동안 가수분해시켰다. 가수분해가 끝난 용액은 일정한 온도로 유지되는 건조오븐에 넣어 개방상태로 속성시킴에 의해 중축합반응을 진행시켰다.

## 2. 유변학적 특성 측정

용액의 점도는 Coaxial Cylinder Viscometer(Haake, Model VT500)를 사용해 30°C의 정온하에서 측정하였다. 졸의 Shear rate에 따른 점도변화를 나타내는 Flow curve는 Shear rate를 0부터 최대 값까지 1분동안에 증가시켰다가 즉시 다시 0까지 같은 시간동안 감소시킴에 의해 측정되었다. 일정온도로 오븐에서 숙성중인 졸을 일정시간마다 채취해 점도를 측정하였다.

## 3. 용액의 방사성 측정

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

## 결과 및 토론

### 1. 물량의 영향

그림1(a), (b)는 TEOS:Ethanol:HCl의 몰비를 1:2:0.01로 고정하고 H<sub>2</sub>O/TEOS몰비(r)를 각각 2와 15로 변화시킨 용액의 여러 숙성시간에 있어서 Shear rate와 점도와의 관계를 나타내는 Flow curve이다. 그림1(a)의 낮은 물 함유량(r=2)으로 제조된 용액의 점도거동을 살펴보면 약70P 가량의 높은 점도에서도(숙성시간45hr) Shear rate에 대한 점도의 변화가 일정한 Newtonian거동을 보여주고 있으며, 숙성시간 45.5hr상태에서 Shear rate에 따라 점도가 감소하는 Shear thinning 거동을 보여주고 있다. 또한 용액의 방사성을 측정한 결과 숙성시간이 44hr(t/tgel=0.96)에서 45.5hr(t/tgel=0.99)의 1.5hr 동안 섬유 인출이 가능하였다. 이때의 용액의 점도는 대략 10-500Poise로 용액의 상태는 Newtonian 또는 약한 Shear thinning거동을 보여주고있다.

반면에 그림1(b)의 높은 물 함유량(r=15)으로 제조된 용액의 점도거동은 용액이 숙성됨에 따라 Newtonian 거동을 보이다 Shear thinning을 거쳐 Thixotropic거동을 보였으며, 전 점도 영역에 걸쳐 전혀 방사성을 보여주지 못했다.

### 2. 산양의 영향

그림2는 이전 물량의 실험에서 가장 좋은 방사성을 보여주었던 r=2인 구성에 대해 HCl/Alkoxide 몰비(h)를 0.01, 0.05, 0.20으로 변화시키면서 숙성시간에 따른 용액의 점도를 도시한 그림이다. 모든 용액에 있어 점도는 초기에는 완만히 증가하다가 겔화직전에 갑자기 증가하는 경향을 보이며 산양이 증가할수록 겔화시간이 더 짧아지는 현상을 나타내었다. 위 그림에서 상대적으로 산양이 적은 경우인 h=0.01와 0.05인 용액에서는 점도영역 10-500poise에서 방사성을 보였으나 산양이 과량으로 첨가된 경우인 h=0.20의 용액에서는 섬유를 인출할 수가 없었다.

그림3은 위의 결과에서 방사성을 보이지 않았던  $h=0.20$ 인 용액의 속성시간에 따른 Shear rate와 점도의 관계를 나타낸 Flow curve 이다. 방사성을 판정하는데 중요한 점도영역인 10-100Poise사이에서 Thixotropic현상을 보이는 걸 알 수 있다.

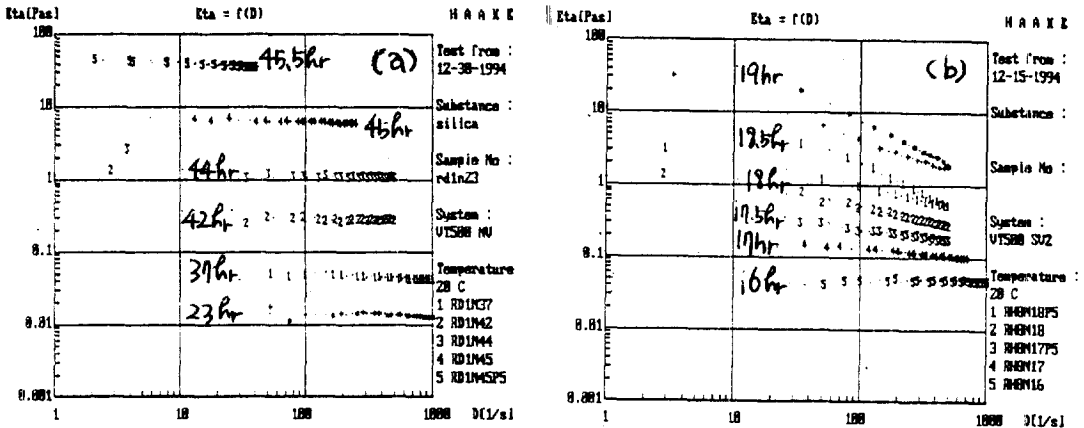


Figure 1. Dependence of the solution viscosity on shear rate measured at various reaction time. (a)  $r=2$  solution. (b)  $r=15$  solution.

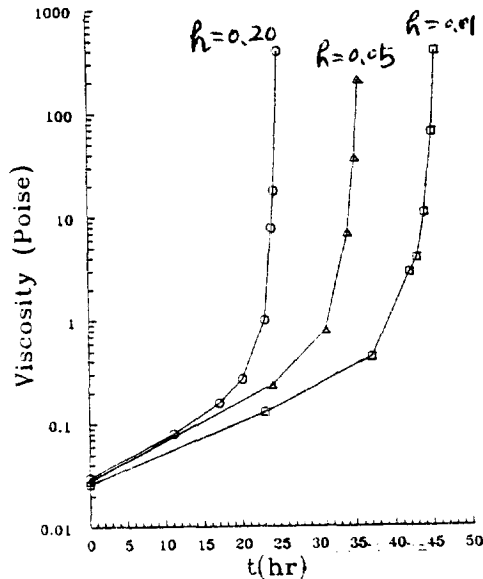


Figure 2. Variation of the viscosity of silica sols prepared at  $h=0.01$ ,  $0.05$ ,  $0.20$  as a function of reaction time.

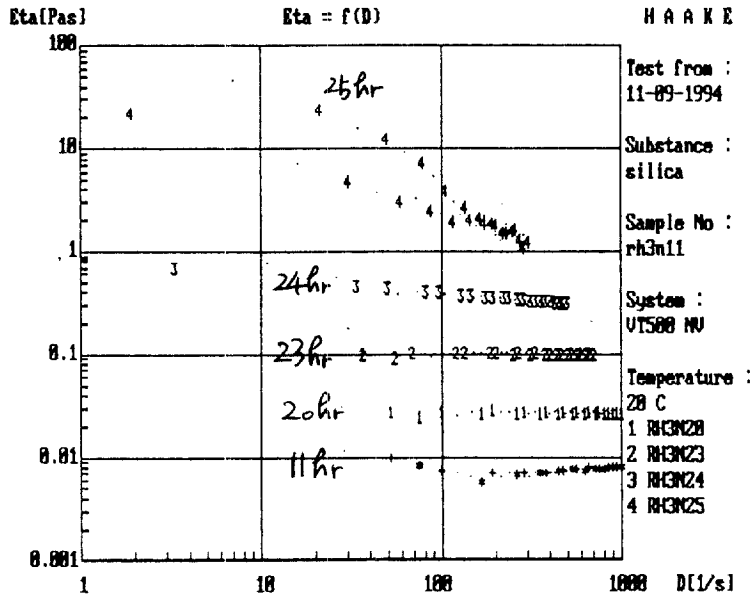


Figure 3. Viscosity measured at various shear rates in the silica sol with HCl/TEOS=0.20.

**참고문헌**

1. Sakka, S. and Kamiya, K.: "Emergent Process Methods for High Technology Ceramics", North-Holland, New York(1984).
2. Kamiya, K, Sakka, S. and Mizutani, M.: Yogyo-kyokai-Shi, 84,614(1976).
3. Sakka, S.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 32,91(1984).
4. Song, K. C. and Chung, I. J.: 화학공학, 33권 3호에 발행 예정(1995).