

Sol-Gel법에 의한 유기-무기재료의 제조 및 기능화

이 용 택

1. 서 론

유기-무기 복합재료로서 대표되고 있는 유리섬유 강화플라스틱(이하 GFRP)은 플라스틱 모체(matrix)에 유리섬유 및 그 입자들을 혼합하여 강화시킨 재료이다. 이 재료들을 복합화하는데 중요한 것은 유리나 플라스틱 등과 같이 서로 다른 물질간 계면의 친화성을 높여서 외부의 응력이나 하중에서도 잘 분리되지 않는 것이 필요하다. 유리섬유를 예를 들면 silane coupling제를 유리표면에 처리함으로써 유리섬유와 플라스틱의 친화성을 높이고 계면에 대한 이탈방지를 억제한다.

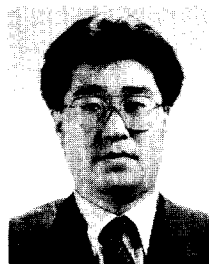
표 1에 대표적인 silane coupling제 RSi(OR')₃의 예를 나타내었다. 구조식에 나타난 바와 같이 어느 것이나 OR기가 가수분해를 거쳐 유리표면과 O-Si 결합을 형성하고, R의 반응기가 플라스틱과 결합함으로써 유리와 플라스틱을 강하게 서로 연결시켜 주고 있다. 그림 1에 표면처리를 한 유리섬유와 페놀수지와와의 계면의 형태를 나타내었다. 결합의 형식으로서는 그림 1과 같이 이온성 결합 이외에 수소결합, 공유결합, 배위 결합 등이, silane coupling제와 플라스틱을 서로 결합시킴으로써 여러가지 구조를 만들 수 있다. 특히 GFRP는 강도를 높여주는 것이 목적이기 때문에 복합화를 함으로써 커다란 응력이 작용하는 곳에 사용된다. 이때 유리표면과 플라스틱의 계면에는 큰 응력 집중현상이 일어나는 것이 충분히 예상되어 더욱더 강한 계면간의 결합이 필요하다.

한편 silane coupling제로서 계면에 대한 물리적 친화성을 높이는데 사용되는 재료도 있다. 고속 액체 크로마토그래피(HPLC)용 충전제가 그 대표적인 예이다. 액체 크로마토그래피는 용액중의 혼합물을 분리하는 장치로서, 분리되는 분자와 충전제 표면과의 사이에 가역적으로 흡, 탈착을 일으킴으로써 분리가 일어난다. 그림 2에 충전제의 예로서 대표적인 역상계 충전제인 ODS를 표시하였다.

Silica beads 표면에 octadecyltriethoxysilane(C₁₈H₃₇Si(OC₂H₅)₃ : ODS)을 반응시키면 실리카 표면에 탄화수소층이 피복된다. 이때 벤젠과 같은 친유성 유기 화합물이 탄화수소층에 녹아 들어감에 따라 유기분자에 대한 용해흡착성이라는 새로운 기능을 실리카에 부여하게 된다는 것이다. 이러한 예는 유기재료(혹은 무기재료)에 무기분자(혹은 유기분자)의 용해성 기능을 부여함으로써 새로운 응용분야를 기대할 수 있다. 용해성이라는 것은 약한 분자간의 상호작용으로부터 나타나는 기능이기 때문에 결합의 형성과 같은 강한 상호작용과 비교하여 볼 때, 용질분자는 가역적인 흡, 탈착을 행할 수 있으며 이러한 기능으로 분리와 반응 촉매의 응용가능성도 생각할 수 있다.

그림 2는 실리카 표면에 대한 용해흡착성의 2차원적 기능이라고 볼 때, 분자단위의 친화성을 높임과 동시에 실리카 전체의 용해성을 높이는 것이 가능하다면 여러가지 새로운 반응이 일어날 수도 있다고 보인다. 즉 친수성 화합물과 친유성 화합물과의 혼합은, 용액계에서 계면 활성제보다 간단히 합성됨으로써 기조면에서나 응용면에도 중요한 연구분야를 차지할 수 있다.

본 총설은 실온정도의 저온에서 무기재료가 합성되는 Sol-Gel법의 특징을 이용하여 유기 분자(혹은 무기분자)를



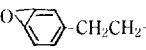
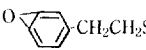
이용택

- 1981 경희대학교 화학공학과(공학사)
- 1983 경희대학교 화학공학과(공학석사)
- 1988 일본동경대학 공학부 합성화학과(공학박사)
- 1990~ 생산기술연구원 화학기술실용
- 1992 화센터 조교수
- 1992~ 경희대학교 화학공학과 조교수

Preparation of Specialty Organic-Inorganic Materials by Sol-Gel Process

경희대학교 공과대학 화학공학과(Yong-Taek Lee, Department of Chemical Engineering Kyung Hee University, Kyunggido 449-701, Korea)

표 1. 대표적인 Silane coupling제 RSi(OR')₃¹

R	OR'	구조식	화학명	상용고분자
CH ₂ =CH-	-OC ₂ H ₅	CH ₂ =CH-Si(OC ₂ H ₅) ₃	Vinyltriethoxysilane	Alkyd, Polypropylene, Polyethylene, Urethane
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{O} \end{array}$	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	γ-metacryloxypropyltrimethoxysilane	
NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-OC ₂ H ₅	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃	γ-aminopropyltriethoxysilane	Phenol, Epoxy, Melamine, Polycarbonate, Polyimide, Nylon
 -CH ₂ CH ₂ -	-OCH ₃	 CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	β-3,4-epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane	Butyl, Epoxy, Phenol, Vinylchloride, Polyester, Epichlorohydrine
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{O} \end{array}$	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	γ-glycidoxypropyl-trimethoxysilane	
HSCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	HSCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	γ-mercaptopropyl-trimethoxysilane	Neoprene, Polysulfide, Polybutadiene, Urethane

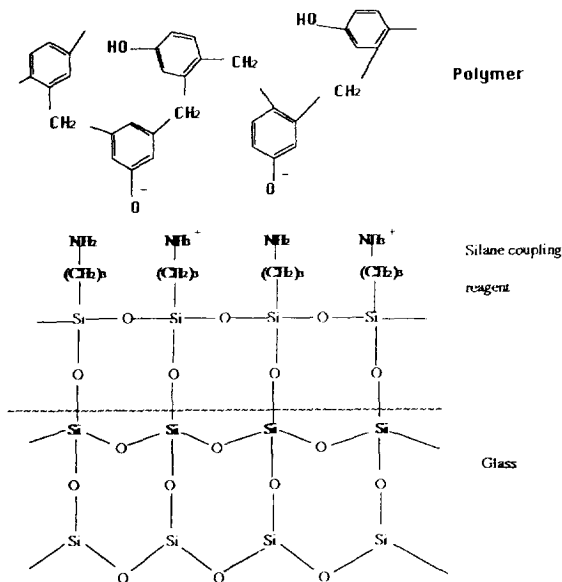


그림 1. 유리섬유와 케블라수지계면의 모습도.

피복한 무기재료(혹은 유기재료)의 합성과 그 기능화에 관하여 서술하고자 한다.

2. Sol-Gel Method

Sol-Gel법은 금속의 유기 또는 무기화합물을 용액중에 가수분해하여, 축중합이 진행됨으로써 생겨난 sol이 gel화하여, 이를 고온 열처리함으로써 금속 산화물 고체를 제조하는 방법이다. 제조된 산화물 고체는 보통 유리(무정형)

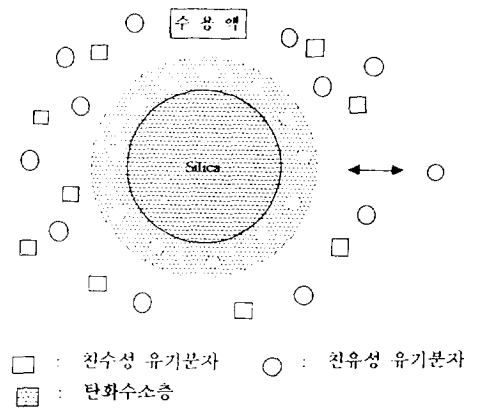


그림 2. ODS 충전제 표면에 대한 축착.²

상태이지만, 열처리에 의해서 결정성 재료의 제조도 가능하다. 그림 3에 tetraethoxysilane(TEOS)으로부터 gel을 합성할 때 일어나는 반응을 나타내었다.

TEOS의 가수분해 과정은 촉매의 종류에 의해 서로 다르게 나타난다. 염산과 같은 산촉매에서는 최초의 에톡시기가 가수분해되기 쉽고 계속해서 나머지가 손서대로 반응한다. 따라서 하나 혹은 두개의 수산기를 가지는 silanol이 반응초기에 많이 생성된다.^{4,5,6}

한편 암모니아수와 같은 알칼리를 촉매로 하는 경우에는 처음 에톡시기의 가수분해가 일어나면 그 나머지 에톡시기의 가수분해 속도도 증가되어 반응도중 4개의 수산기를 가진 silanol과 미반응의 TEOS가 공존하게 된다.^{4,6}

축중합 과정에서는 2개의 수산기의 탈수에 의한 축합이 일어나고 다음에 거대한 중합체가 형성됨에 따라, 용액의 점도도 높아져 sol상태로 된다. 반응이 계속되어 축합체가 거대해지면 전체가 하나의 network이라 불리는 gel로

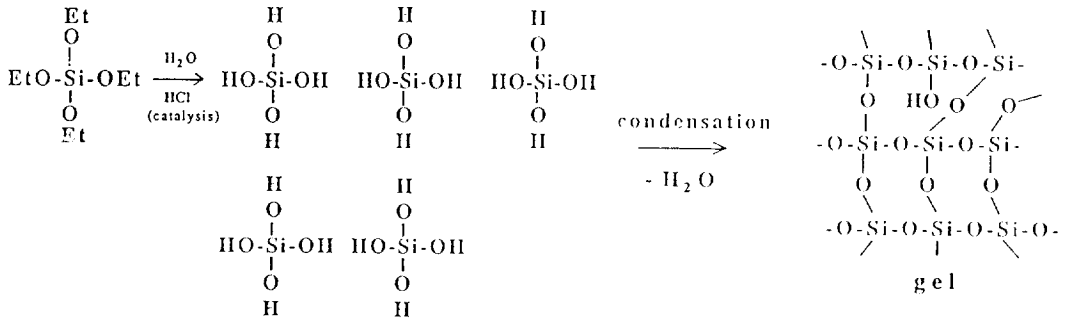


그림 3. 실리카 합성의 반응 Scheme.³

표 2. Sol-Gel법에 의한 Coating막³

기능	예	용도	조성
A. 화학적, 기계적 보호 기능	Glass, 금속, 반도체의 보호막	알카리의 확산방지, 침식방지	SiO ₂ ZrO ₂ GeO ₂ -SiO ₂ SiO ₂
B. 광학기능	착색·광흡수막 간섭막 반사막 반사방지막	자외선 차단막, Glass의 착색 착색 열선차단 해용할 Laser 광학계의 반사방지	TiO ₂ -SiO ₂ SiO ₂ -R _m O _n (R=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu), Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CoO TiO ₂ In ₂ O-SnO, CdO-SnO ₂ Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ (처리전)
C. 전자기기능	강유전체막 초전도체막 전자전도체막 이온전도체막 Electrochromism 막 차성막	Capacitor 전극 대전방지 전지 표시	BaTiO ₃ PbTiO ₃ KTiO ₃ YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} In ₂ O-SnO CdO-SnO ₂ V ₂ O ₅ β 알루미나 Litumsilicate WO ₃ WO ₃ 붕규소산 Glass-Fe ₂ O ₃
D. 촉매기능	광전기화학 촉매막 촉매담지막	물의 분해에 의한 H ₂ 의 발생	TiO ₂ Al ₂ O ₃ : Pt SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃

된다. 그림 3의 반응으로 합성된 gel을 고온 열처리함으로써 실리카가 얻어진다. 반응구조에서 알 수 있는 것과 같이 규소이외 금속의 수산화물을 반응용액에 혼합시킴으로써 복합 gel이 얻어진다. 즉 Sol-Gel법에서는 혼합 용액의 성분과 조성을 변화시킴에 따라 많은 복합재료의 합성이 가능하고 기존의 용융법에서는 상분리가 일어나 합성하기 어려운 조성을 가진 무기재료의 제조도 가능하게 되어 종래의 용융법에 대응하여 새로운 방법의 유리제조에 이용되고 있다. 이 이외에도 또 다른 응용분야로서는 coating막을 얻을

수 있다는 것이다. 이는 조성을 조절한 sol용액을 지지판 위에 전개하여 gel화시켜 고온 열처리를 함으로써 원하는 기능을 가진 coating막을 제조하는 것이 가능하다. 현재까지 제작된 coating막을 표 2에 나타내었다.³

Sol-Gel법에 의해 실리카를 제조하는 방법을 그림 4에 나타내었다. 대부분 실리카의 합성에 대한 연구가 많았던 것은 원료인 규소의 알콕사이드 형태가 증류가능하며 고순도의 정제된 것을 쉽게 구할 수 있고, 제조된 고순도의 실리카가 여러가지 응용 가능성이 있다고 기대되기 때문이었다. 그림 4에는 bulk glass, glass fiber, coating glass막의

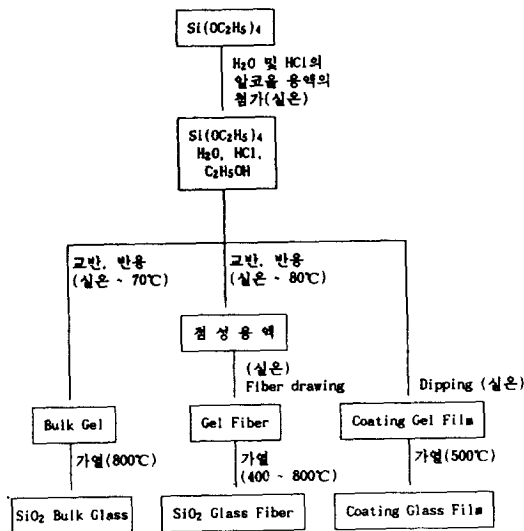


그림 4. Sol-Gel법의 Flow chart.⁴

제조방법을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 어떠한 방법이던지 최종 공정에는 고온 열처리가 필요하다. 그 이유는 gel상태로서는 다공성으로서 기계적 강도가 낮아 사용하지 못할 뿐 아니라, 열처리를 하지 않으면 체적의 수축이 일어나서 안정성이 나빠지 때문에 고온 열처리를 함으로써 gel내의 세공이 소멸하여 치밀한 재료가 된다.

Sol-Gel법은 산화물 고체를 얻는 방법이기 때문에 고온 열처리 공정은 당연히 포함되어 있지만 가장 큰 특징은 실온 정도의 비교적 낮은 온도에서도 무기재료의 제조가 가능하다는 것이다. 그러나 만약에 고온 열처리를 하지 않고도 무기재료의 제조가 가능한다면 유기 화합물과의 복합화에 보다 더 새로운 기능을 가진 재료를 만드는 것이 기대된다.

3. Sol-Gel법의 장점과 단점

3.1 장 점

1. 일반적으로 산화물 고체의 성형체를 얻기 위해서는 원료가 되는 산화물 분말을 가압 성형하여 소결을 행한다. 소결에는 고온을 필요로 하는 것이 보통이지만 Sol-Gel법은 소결에 필요한 온도가 낮다는 것이다. 예를 들어 석영유리는 용융법으로는 1,450°C에서 얻어지나 Sol-Gel법은 1,050°C이다.
2. 용융법으로서는 상분해를 일으켜 합성되지 않는 다성분계 유리중에서 Sol-Gel법으로 합성되는 것이 있다. 예를 들어 CuO-SiO₂계,⁷ SrO-SiO₂계⁸유리는 용융법으로는 만들어지지 않지만 Sol-Gel법으로는 가능하다.
3. coating막의 제조가 가능하다.

4. 유기-무기 복합재료의 합성이 가능하며 구체적인 예를로서 다음과 같은 것이 있다.

1) 콘택트 렌즈 :

Schmidt등⁹이 합성한 콘택트 렌즈용 재료의 구조를 그림 5에 표시하였다. 기체투과성, 치밀성을 무기계영역이 차지하고 있으며 유기계영역은 강도의 강화기능을 부여하였다.

2) 투과막 :

3) 기능성 유기분자가 dope된 실리카 :

도입된 색소는 실리카겔중에 분자상으로 분산하여 존재하고 용액중에 있을 때보다도 장시간 그 특성을 유지한다. 그림 6에 Rhodamine 6G¹⁰의 광분해 형태를 나타낸 결과 용액쪽의 열화가 현저히 일어났다. 또한 색소와 실리카겔과의 상호작용이 강하여 흡수 스펙트럼, 형광 스펙트럼 등이 용액중에서 다르게 일어나는 경우도 있다. 그림 7에 실리카겔중에 pyrene의 형광 스펙트럼을 표시하였다.¹¹ 색소를 gel에 집어넣음으로 해서 스펙트럼의 변화가 일어나는 것은 그 응용범위를 넓히는 의미도 있으나 용액중의 성질을 gel중에 그대로 재현시키는 경우가 있어 실리카와 색소와의 직접 접촉시키는 것을 피할 필요가 있다.

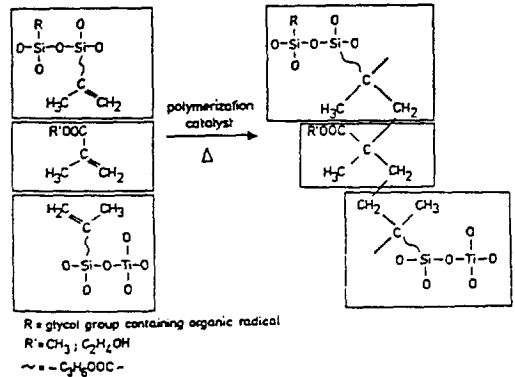


그림 5. Schmidt 등에 의한 콘택트렌즈용 재료.⁹

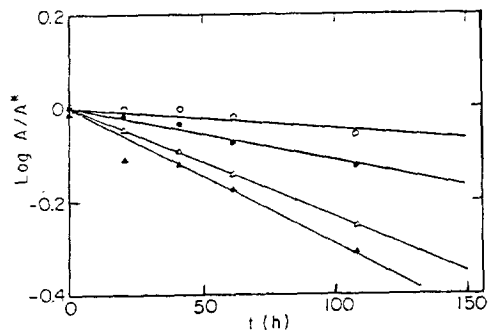


그림 6. Rhodamine 6G 스펙트럼의 시간에 따른 변화.¹⁰(Δ, ●) 흡수 스펙트럼, (▲, ○) 형광 스펙트럼, (○, ●) 실리카겔중, (△, ▲) 수용액중.

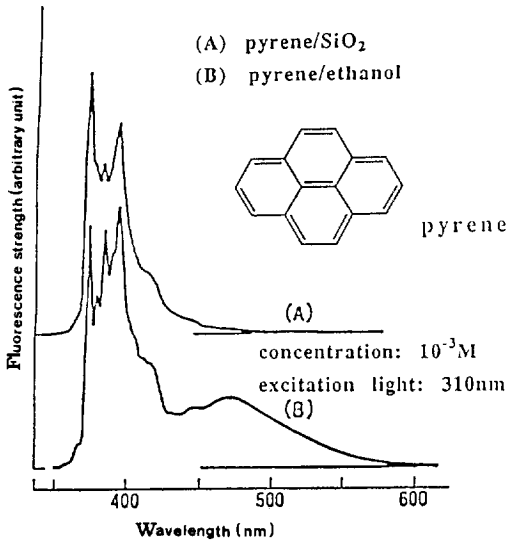


그림 7. 실리카겔중의 Pyrene의 형광 스펙트럼.¹¹

3.2 단 점

Gel을 건조시킴에 따라 체적의 감소가 일어나는 동시에 균열이 생겨 붕괴되는 경우가 있다. 이 이유는 건조전의 겔은 90% 이상의 작은 공간으로 구성되어져 있고, 세공중에 용매의 메니스커스 작용에 의해 세공벽을 안쪽으로 잡아당기는 힘이 발생하여 세공벽에 작은 균열이 생겨남과 더불어 용매의 증발에 의해 세공벽안에 생겨난 균열이 커져서 결국 붕괴된다고 보인다.

광섬유 제조에 Sol-Gel법을 적용시키기 위해서는 거대한 실리카편을 균열없이 제조하는 것이 중요하다. 이러한 방법으로 sol제조시 용액에 dimethylformamide(DMF) 등의 수용성 고비점 용매를 첨가하여 준다.¹² 이 경우 비점이 낮은 물이 먼저 증발하여 세공내에 DMF가 남는다. 잔류된 DMF의 표면장력은 작아서 증발할 때 균열이 발생하는 것을 방지하여 거대 실리카 겔의 제조가 가능하며 열처리(800 °C)로 부터 광섬유를 뽑기위한 큰 석영편이 얻어지게 된다.

Sol-Gel법에 의해 저온에서 무기재료가 합성된다는 점을 이용하면 유기-무기재료의 합성도 가능하다고 보인다. 문제는 gel의 건조와 더불어 체적의 감소가 일어난다는 것이다. 이것을 방지하기 위해서는 gel중의 용매를 고비점용매로 치환하면 이 화합물이 gel에서 빠져나와 수축하게 되기 때문에 gel중에 안정된 유기상을 형성시킬 필요가 있다. 즉 긴사슬 탄화수소 chain을 gel중에 도입하고 고비점화합물로서 액정분자를 사용하여 보았다. 이렇게해서 얻어진 실리카와 액정과의 복합체는 안정화되어 수개월이 지나도 체적은 거의 변화하지 않는다. 게다가 고비점 화합물에 기능성 분자를 용해시킴으로서 고체 gel에 기능성을 부여하는 것이 가능하다.

4. 다공질 유리막(Porous Glass Membrane)에서의 유기상의 도입¹³

다공질 유리(Corning사 #7930)(외경 10.5 mm, 내경 8 mm, 평균공경 40Å, 비표면적 200 m²/g, 비중 1.50, 기공율 28 vol %)에 silane coupling제를 반응시켜 세공내 유리표면에 소수성의 유기층을 형성시켰다.

표 3에 반응에 사용한 silane coupling제를 나타냈다. 반응량은 silane coupling제의 반응 전, 후의 중량변화로부터 1g의 유리에 반응시킨 mol 수를 계산하여 구하였다. 이렇게 하여 제조한 유리막을 물/에탄올 혼합용액과 접촉시키면 막 표면의 유기층에 에탄올이 먼저 녹아 들어가 에탄올의 농축이 일어나서 우선적으로 투과할 것이다. 투과 증발법¹⁴으로 측정했던 결과를 그림 8에 표시하였다. 투과층의 에탄올 농도는 평형 농도보다 낮게 나타났지만, 원액층의 에탄올 농도가 낮은 범위에서는 두배이상의 농축이 일어났다. 미처리 유리막에서의 농축은 일어나지 않았다. 특히 농축의 정도가 컸던 것은 불소를 포함한 C₈F₁₇으로 처리했던 막이었다.

표 3. Silane coupling제에 의한 처리조건

Coupling제	반응에 사용된 량(g)	반응량 (mol/g)
C ₅ H ₁₁ Si(OEt) ₃ (C5)	0.62	1.25 × 10 ⁻⁴
C ₈ H ₁₇ Si(OEt) ₃ (C8)	0.71	1.76 × 10 ⁻⁴
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OMe) ₃ (3Cl)	0.99	5.02 × 10 ⁻⁴
CF ₃ CH ₂ CH ₂ Si(OMe) ₃ (CF ₃)	0.30	3.46 × 10 ⁻⁴
	0.94	3.78 × 10 ⁻⁴
	1.11	4.23 × 10 ⁻⁴
	2.00	4.39 × 10 ⁻⁴
C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ Si(OEt) ₃ (C8F17)	0.10	4.05 × 10 ⁻⁵
	0.25	5.90 × 10 ⁻⁵

5. Sol-Gel법에 의한 유기고분자막의 제작

Sol-Gel법으로부터 dimethyldiethoxysilane{(CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂: DMDES}를 가수분해, 축중합으로부터 polydimethylsiloxane(PDMS)을 합성하는 것이 가능하다. 이때 DMDES 대신에 R(CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂(R=C₂H₄Cl, 3-C₃H₆NH₂, C₆H₅)를 사용하여 메틸기가 R에 치환된 고분자를 얻을 수 있다. 이렇게하여 얻어진 polysiloxane은 점성이 높은 액상이지만 가교제로서 tetramethoxysilane[Si(OCH₃)₄: TMOs]을 첨가하면 gel화가 일어나서 고무탄성을 가지는 유연한 고분자가 된다. 가교반응은 그림 9에서 표시한 것처럼 일어나리라고 생각된다.

이 고분자는 유연한 gel로서 teflon의 다공성막을 지지체로 하여 치밀한 막을 얻을 수 있으며 투과증발분리용막으

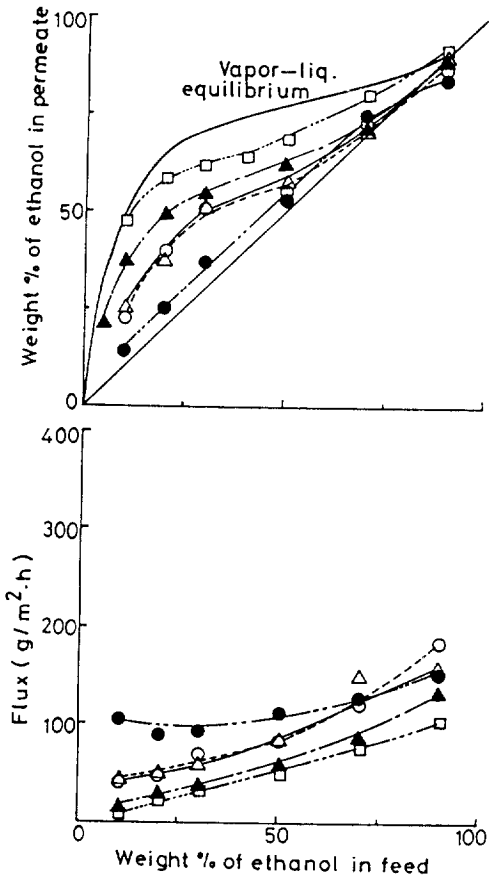


그림 8. Sol-Gel법을 이용하여 제조한 복합유리막의 투과증발결과.
 □ : C8F17, ○ : C8, ▲ : CF3, ● : 3Cl, △ : C5.

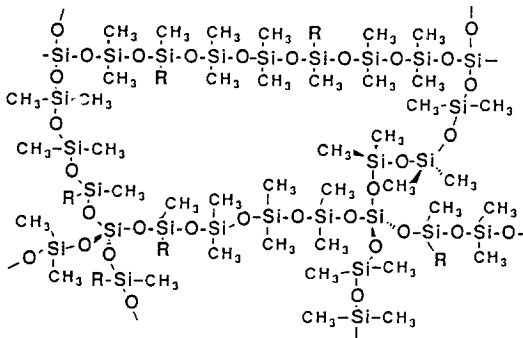


그림 9. Sol-Gel법을 이용하여 제조한 Gel막의 구조.

로서의 사용도 가능하다.^{15,16} 이 방법의 우수한 점은 치환기 R 및 그 조성비가 다른 여러종류의 재료를 가지고 sol 용액을 제조했을 때 시약 및 혼합비를 변화시킴에 따라 손쉽게 합성이 가능하다. 그러나 이 생성물에 대한 조성의 분포 및 구조는 결코 명확하지는 않다. 고체 상태 ²⁹Si-

NMR의 data를 그림 10에 표시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 -20 ppm의 피이크는 dimethylsiloxane chain의 Si가 된다. TMOS의 비율이 증가함에 따라서 -108 ppm부터 -95 ppm의 범위에 있는 3개의 피이크가 강하게 나타났다. 4개의 -OSi와 결합한 Si는 -109.3 ppm, 3개의 -OSi와 1개의 -OH와 결합한 Si는 -99.8 ppm, 2개의 -OSi와 2개의 -OH와 결합한 Si는 -90.6 ppm에 각각 피이크가 나타난다. 그리고 O-Si(CH₃)₂OH가 -10 ppm 부근에 나타난다. 따라서 TMOS의 양이 증가할수록 가교점이 증가함과 동시에 미반응의 silanol 및 silica의 함량이 증가하는 것을 볼 수 있으며 이 결과 미반응의 silanol 및 silica가 검출되어 그림 9에 나타난 것처럼 단순한 구조가 아닌 것을 알 수 있다. 그림 11에 X-선회절 측정으로 그 구조를 추정하여 보았다. 이것으로서 재료의 물성은 구조에 의존하기 때문에 구조의 재현성은 Sol-Gel법에 대한 문제점으로 남는다.

6. 탄화수소 집합 영역을 가진 silica gel의 합성

긴사슬의 탄화수소 chain을 포함하는 silane 화합물을 TMOS에 혼합하여 반응시킨 gel을 합성하여 gel중에 탄화수소 chain이 형성되는 집합상태의 구조에 대하여 검토하여

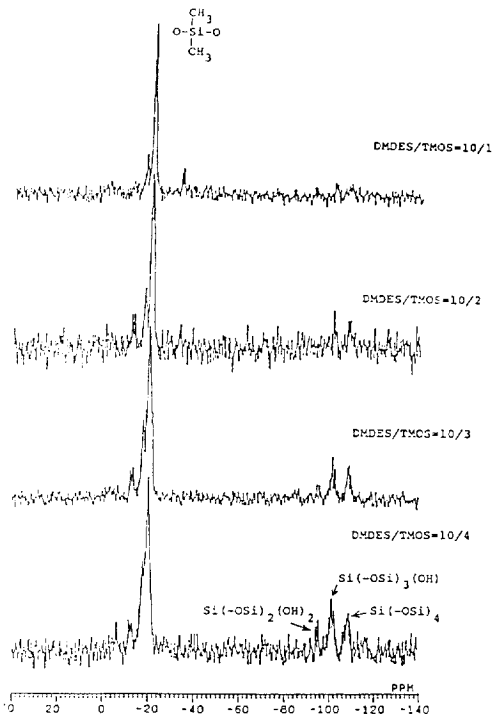


그림 10. Gel막의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼.

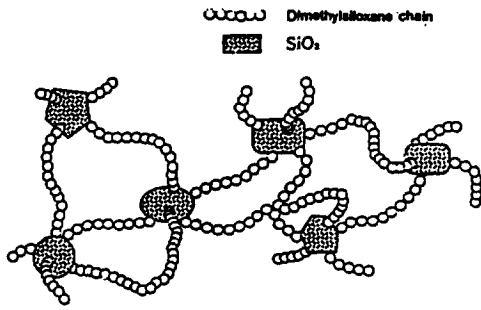
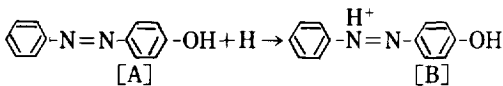


그림 11. ^{29}Si -NMR 및 X선 회절 측정법에 의해 추정되는 Gel의 구조.

보았다. 탄화수소 chain으로서는 탄소수 8개의 octyl기를 사용하였다. 합성된 silica gel중에 액정성 물질을 용해시킴으로써 온도 응답성을 가진 재료를 합성함과 동시에 gel의 수축을 억제하는 것이 가능하였다. Gel은 TMOS와 octyltriethoxysilane $\{\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 으로 합성하고 이 용액으로부터 생성된 gel은 silica와 친유성의 octyl기를 포함하여 수용액중에서 계면활성제가 micelle을 형성한다고 가정하면 이 octyl기는 silica중에 micelle상의 집합체를 형성하고 있다고 볼 수 있다. 여기에 p-Hydroxyazobenzene(HAB)을 sol이 합성될 때 용해시켜 넣음으로써 색소를 포함하는 gel을 합성하는 것이 가능하다. 그림 12에 색소의 흡수 스펙트럼을 표시하였다.¹⁷ C_8 의 농도비가 증가함에 따라 460 nm 부근의 피크가 크게 나타났으며 산-존재하에 HAB는 다음과 같이 평형이 된다.¹⁸



A는 360 nm에 최대의 흡수기를 가지고 B는 460 nm에 최대의 흡수기를 가진다. 그림 12의 결과는 C_8 의 증가에 따라서 [A]의 비율이 늘어난다는 것을 표시하고 있다. 즉 octyl기의 존재가 HAB의 수소이온과의 반응을 방해하고 있다고 보인다. 수용액중의 micelle과 똑같이 gel중에서도 친유성의 octyl기가 모여서 micelle상의 결합체를 형성하여 그중에 HAB가 집합체의 중심에 녹아들어가 수소이온에서부터 떨어져 나간다고 생각하면 그림 12의 결과가 설명이 된다.

Micelle상 집합체는 gel화의 초기에 완전히 형성되어졌다고 생각할 수 있다. 즉 gel화 반응의 초기단계에 ethoxy기의 가수분해가 일어나 octyltriethoxysilane과 tetrahydroxysilane의 ethanol 수용액으로 된다. Octyltriethoxysilane은 양쪽다 친유매 화합물로서 micelle이 형성된다. 따라서 micelle이 형성된 상태에서 탈수반응이 진행되어 micelle상 집합체가 gel중심에 고정된다고 예상된다. 미리 합성된 silica gel은 octyl기가 모여 있는 친유성

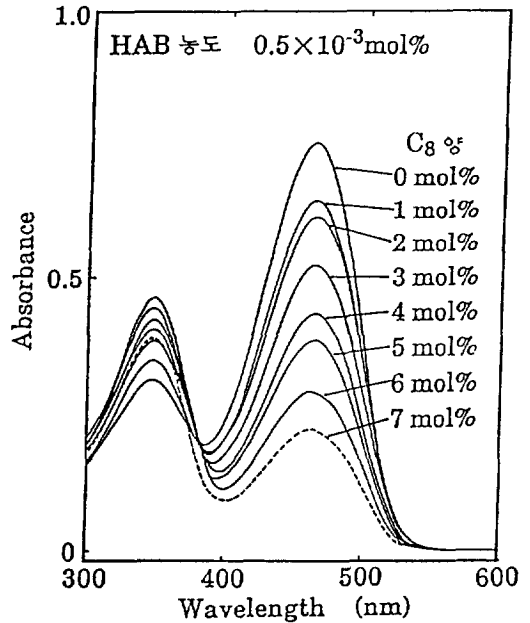


그림 12. 흡수 스펙트럼의 Octyl기 농도의존성.

영역을 가지고 있기 때문에 유기화합물을 녹일 수 있다고 생각되어 액정성 물질을 녹여 고정화시키는 것을 시도하여 보았다. 액정성 물질로서는 N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline(MBBA)를 사용하고 건조전의 gel중에는 물과 ethanol의 혼합용매로 들어가 있지만 우선 ethanol을 치환하고 계속해서 MBBA로서 치환시켰다. 그 결과 C_8 에 넣었던 gel은 불투명한 고체가 얻어지지만 C_8 이 들어가지 않은 gel은 10~20%가 수축되어 첨가한 MBBA도 gel중에는 완전히 녹아들어가지 않고 일부만 존재하여 gel은 반투명 상태로 된다. C_8 을 포함한 gel은 안정하여 수주간 방치시켜도 체적변화는 없고 C_8 를 포함하지 않는 gel에서도 MBBA는 녹아들어가지만 2~3주 동안에 붉게 변색되었다. 이것은 MBBA와 silica가 직접 접촉하기 때문에 변색이 일어났다고 보이며 아마 MBBA분자의 염기가 가수분해를 일으켰다고 보인다. Gel중에 도입된 octyl기는 액정분자를 둘러싸는 형태로 silica와 직접 접촉을 피함으로써 액정분자를 안정하게 유지한다고 생각된다. C_8 의 양이 5 mol % 이상 함유된 gel은 1개월 이상 경과해도 변화는 없었다. 여기서 합성된 gel은 온도상승으로부터 백색의 반투명상태에서 투명상태로 변화하여 gel중에서도 고정화시킨 액정의 성질이 유지되고 있다. 여러가지 관능기를 가진 유기 화합물을 용해시킴으로써 각각의 특성을 가지는 gel이 합성되리라고 보여지며 새로운 기능성 재료의 개발에 그 응용이 기대되고 있다.

참 고 문 헌

1. 材料技術 研究協會 編(日), 複合材料와 界面, 第2章, 總合技術 出版 (1990).
2. 中川 照眞, 牧野 幸祐編, Life Science를 위한 高速液體 크로마 토그래피, 基礎와 實驗, 廣川書店 (1992).
3. 作花 濟夫, Sol-Gel法の 科學, 承風社 (1989).
4. R. Aelion, A. Loebel, and F. Firich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705 (1950).
5. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay, and C. S. Ashley, *J. Non-Crystal Solids*, **63**, 45 (1984).
6. C. J. Brinker, *J. Non-Crystal Solids*, **100**, 31 (1988).
7. T. Hayashi, and H. Saito, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1971 (1980).
8. M. Yamaue, and T. Kojima, *J. Non-Crystal Solids*, **44**, 181 (1980).
9. G. Philipp, and H. Schmidt, *J. Non-Crystal Solids*, **63**, 283 (1984).
10. D. Avnir, D. Levy, & R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5956 (1984).
11. 谷 俊朗, *Ceramics*, **21**, 111 (1986).
12. T. Adachi, and S. Sakka, *J. Non-Crystal Solids*, **100**, 250 (1988).
13. 李 龍澤, 岩元 和敏, 妹尾 學, 膜, **13**, 171 (1988).
14. 岩元 和敏, 李 龍澤, 妹尾 學, 表面, **27**, 281 (1989).
15. Y. T. Lee, K. Iwamoto, and M. Seno, *J. Membrane Sci.*, **42**, 169 (1989).
16. K. Iwamoto, Y. T. Lee, and M. Seno, First International Conference on Inorganic Membranes, 511 (1989).
17. 中村 滋年, 山本 孝一, 岩元 和敏, 妹尾 學, 日本化學會 第58春季年會 講演豫稿集 1, 358 (1989).
18. E. Sawicki, *J. Org. Chem.*, **22**, 365 (1957).