

에탄올의 수분함량에 따라 합성된 Condensed Ethyl Silicate의 물성에 관한 연구

노재성 · 홍성수 · 서신석

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
(1995년 9월 5일 접수, 1995년 12월 19일 채택)

A Study on the Properties of Condensed Ethyl Silicate Synthesized according to Water Contents in Ethanol

Jae-Seong Rho, Seong-Su Hong, and Shin-Seok Seo

Dept. of Fine Chemicals Eng. and Chemistry, College of Eng., Chungnam Nat'l Univ.,
Teajon 305-764, Korea

(Received September 5, 1995, Accepted December 19, 1995)

요 약 : 사염화실리콘에 에틸알콜의 수분함량을 2.5, 5.0, 7.0wt.%로 달리하여 축중합된 에틸실리케이트(CES : condensed ethylsilicate)용액들을 합성하였다. 용액의 졸-겔 전이 거동 조사를 위하여 시간경과에 따른 용액의 부피, 밀도, SiO₂ 함량, 본성점도 및 수평균분자량변화를 측정하였으며, 용액의 고분자 형상을 본성점도와 수평균분자량 관계로부터 간접적으로 알아보았다. 에틸알콜의 수분함량을 7.0wt.%로 하여 합성한 CES-3는 수분함량이 2.5wt.%, 5.0wt.%인 CES-1, CES-2와 다른 졸-겔 전이 거동을 보였으며, 복합산화물계 요업재료 제조시에 TEOS의 가수분해 속도를 조절하기 위하여 부분가수분해 시킨 PHT(Partially Hydrolysed TEOS)와 유사한 거동을 보였다. Mark-Hawink가 제시한 $[\eta] = KM\bar{n}^{\alpha}$ 식에 의한 CES 및 PHT의 고분자형상은, 지수 α 값이 0.53~0.84로 용액 모두 선상 혹은 사슬상 고분자로 나타났으며, 이상의 졸-겔 거동과 고분자형상에 대한 비교 실험 결과로부터 CES-3는 PHT와 매우 유사한 물성을 가지고 있어 복합산화물계 요업재료의 원료로 사용될수 있는 가능성이 높은것으로 나타났다.

Abstract: Condensed ethyl silicate(CES) solutions were prepared from SiCl₄ and ethanol which is different in water content(2.5, 5.0 and 7.0wt.%). To investigate the sol-gel transition behaviors of CES and PHT(partially hydrolyzed TEOS) solutions, the measurement of volume change, density, SiO₂ content, intrinsic viscosity and number average molecular weight were conducted with elapsed time. The polymer shapes of CES were discussed from the relation between the intrinsic viscosity $[\eta]$ and the number average molecular weight(\bar{M}_n). CES-3 prepared from ethanol containing 7.0wt.% H₂O had different sol-gel transition behaviors from CES-1(2.5wt.% H₂O) and CES-2(5.0wt.% H₂O), but similar behaviors to those of PHT which is used for controlling the hydrolysis rate of TEOS when composite ceramic materials were manufactured from silicon alkoxides. On the basis of Mark-Hawink relation, $[\eta] = KM\bar{n}^{\alpha}$, the polymer shape of CES solutions were determined linear siloxane polymers because all solutions had α values in the range from 0.53 to 0.84. Especially, CES-3 showed to be a favorable raw materials for composite ceramics due to its similar properties to those of PHT.

1. 서 론

졸-겔법에 의한 고순도 세라믹스 제조시 SiO_2 원으로 최근 많이 사용되는 tetraethylortho silicate [TEOS; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]의 반응기구 및 물성 등은 D.C. Bradley와 R.C. Mehrotra 등[1-4] 많은 연구자들에 의해 보고되어져 왔다. 즉, TEOS의 가수분해와 축합 반응에 관한 반응온도, 촉매, 용매의 종류, TEOS의 농도 및 물의 첨가량 등과 같은 다양한 인자의 영향에 대해 많은 연구가 진행되어져 왔으며[4], 또한 TEOS의 용도가 급속도로 신장됨에 따라서 TEOS의 제조 기술 역시 다양하게 연구되어 지고 있다. 그러나 지금까지 주로 수행되어 온 실리콘알콕사이드에 관한 연구는, TEOS의 제조원가 및 TEOS 합성기술상의 know how 문제로 인해 고부가가치성 제품 개발 또는 고급 TEOS의 응용성에 관한 연구에만 치중되어져 왔다.

본 연구팀에서 기 보고된 연구결과에 의하면[5-7], TEOS의 수율은 합성 시에 사용되는 4염화실리콘과 알콜의 건조상태와 제조공정상의 수분격리 조건에 따라 크게 좌우되며, 수분함량이 증가됨에 따라 수율이 격감된다. 알콜에 수분이 1.0% 이상으로 존재하면 생성물로부터 TEOS를 분리할 수 없으며 수분으로 인해 부분적으로 축합중합된 실리콘알콕사이드(condensed ethyl silicate : 이하 CES라 약기함)가 생성된다. 또한, 고순도 TEOS로의 전환을 위한 저급 TEOS 정제시에도 20~30% 정도의 CES가 부산물로 발생되므로 이들 CES의 공업적인 용도 개발 여지가 많은 것을 알았다.

최근 TEOS를 이용한 졸-겔법으로 고기능 복합산화물계 세라믹을 제조할 경우, 다른 알콕사이드에 비해 TEOS가 가지는 느린 가수분해속도로 인하여 화학양론적으로 균질한 복합산화물계 원료 분말을 얻기가 어렵기 때문에 이들 가수분해속도를 조절하기 위한 목적으로 가수분해 속도가 느린 TEOS를 미리 부분가수분해 시킨후 2차적으로 타 알콕사이드를 혼합하는 부분가수분해법을 택함으로써 분자 수준의 균질한 복합산화물계 세라믹을 제조하고 있다[8]. 또한 TEOS를 부분가수분해 시켜 얻어지는 점성용액은 세라믹 섬유 및 코팅막 등의 제조에 널리 이용되고 있다[9].

따라서 본 연구에서는 수분이 완전히 제거되지 않은 에틸알코올과 4염화 실리콘으로부터 경제적으로

Table 1. Conditions for the Synthesis of CES used in This Study

Sample	Water Content in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{SiCl}_4 : \text{EtOH}$ (g)	Theoretical $\text{H}_2\text{O} / \text{TEOS}$ (M)*	Dilute $\text{EtOH} / \text{TEOS}$ (M)
CES-1	2.5wt. %	34:46	0.46	4
CES-2	5.0wt. %	34:46	0.91	4
CES-3	7.0wt. %	34:46	1.28	4

* : mole ratio

쉽게 제조할수 있는 부분적으로 축합된 CES를 알코올의 수분함량에 따라 합성하였으며 이들 용액의 졸-겔전이 과정중 시간에 따른 부피, 밀도, SiO_2 농도 변화를 관찰하였다. 또한, TMS(trimethylsilylation)화한 CES용액의 수평균분자량 및 본성점도의 측정을 통해 고분자의 형상을 예측함으로써 공업적 용도의 기초 자료로 활용함과 동시에 복합산화물 제조시 SiO_2 원으로 사용되는 부분가수분해 시킨 TEOS(partially hydrolyzed TEOS; 이하 PHT라 약기함)와 CES와의 졸-겔 전이 거동을 상호 비교함으로써 고성능 첨단소재의 제조 및 공업적 활용 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료

CES 및 PHT를 제조하기 위하여 SiCl_4 (Janssen사, 순도 99.8%), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Merck사), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (국내 J사, 순도 99.9% 특급시약) 및 2차 증류수를 사용하였으며, 점도 및 분자량측정시 용액의 안정화를 위해 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (trimethylchlorosilane; Fluka사, >98%)와 이소프로필알콜(국내 D사, 1급시약)로 용액을 TMS화 하였다.

2.1.1. CES용액의 제조

에틸알코올의 수분함량을 변화시켜 합성한 CES용액의 반응조건은 Table 1에 나타내었으며 반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. CES합성시 알콜의 수분함량이 9.0% 이상이 되면 합성 용액은 불투명해지며 합성후 겔화가 급속도로 진행되어 졸-겔 전이 거동 관찰이 어려웠기 때문에 본연구에서는 에탄올의 수분함량을 7.0wt% 이하로 조절하여 합성을 행하였다.

CES의 합성은 N_2 가스 분위기하에서 둥근 3구플라

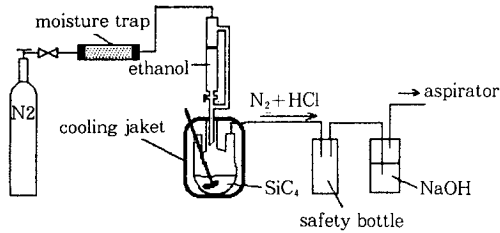


Fig. 1. Reaction apparatus of CES synthesis.

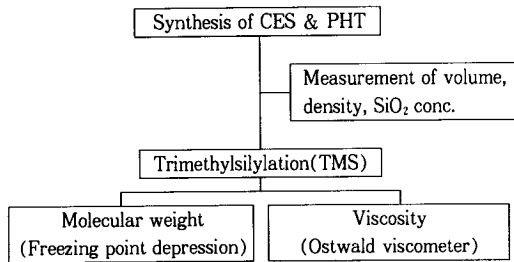


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

스크에 4염화실리콘을 정량하여 넣은후, 수분함량을 2.5(CES-1), 5.0(CES-2), 7.0(CES-3)wt.%로 각각 조절한 에틸알코올을 적당한 몰비로 약 30분간 용액을 교반하면서 서서히 반응기에 주입하고 0℃에서 1시간 동안 반응시켰다. 발열반응으로 생성되는 열은 cooling jacket에 의해 제거하였고, 합성시 발생되는 HCl 가스는 건조제를 통과한 질소가스를 15ml/min의 유량으로 축출시켜 가성소다 수용액이 담겨진 집기병에 포집하였다. 합성후 일정량의 무수에틸알콜로 희석하여 CES용액을 제조하였다.

2. 1. 2. PHT의 제조

금속 알콕사이드를 출발물질로 하여 졸-겔 법에 의해 복합유업재료 제조시 알콕사이드간의 가수분해 속도 차이로 인해 불균질한 조성의 화합물이 되기쉬우므로 가수분해 속도 조절을 목적으로 가수분해 속도가 타 알콕사이드에 비해 느린 TEOS[Si(OC₂H₅)₄]를 미리 부분 가수분해 시켜 혼합함으로써 균일한 화학 조성의 복합재료를 얻고있다[8]. 따라서 가수분해 속도가 느린 TEOS를 미리 부분가수분해 시킨 PHT를 Si(OC₂H₅)₄-C₂H₅OH-H₂O-HCl(1:4:2:0.01) 조성물 비로 70℃, 72시간 환류시켜 제조하였으며, 각 CES 용액과 물리·화학적 특성을 상호 비교해 봄으로써

CES용액의 응용성을 검토해 보았다. 본 실험의 절차는 Fig. 2에 나타내었다.

2. 2. 실험 방법

2. 2. 1. 겔화시간 측정

각 시료 용액 10cm³를 채취하여 개구 상태의 동일한 실린더형 용기(15×120mm)에 넣은후 건조기에서 50℃로 유지 시키면서 겔화시간을 측정하였다. 용액의 겔화시간은 용액이 담겨진 용기를 기울였을때 2분 동안 전혀 유동성이 없는 상태가 되었을 때의 시간으로 정하였다.

2. 2. 2. 건조시간에 따른 부피 및 밀도 변화 측정

각각의 용액 10cm³를 메스 실린더에 취하여 50℃로 유지시키며 용액이 겔화되는 시점까지 일정한 간격을 두고 질량과 부피를 실온(25℃)으로 냉각시켜 측정하였다.

용액의 밀도는 25℃에서 10cm³의 질량에 의해 결정하였다.

2. 2. 3. 용액의 SiO₂ 함량 측정

용액 100cm³에 30% 암모니아수를 가해 가수분해시킨후 SiO₂겔로 축합시켰다. 여기서 얻어진 겔의 잔존하는 물과 에탄올과 같은 휘발성 성분을 제거하기 위하여 500℃에서 항량이 될때까지 가열한 후 측정하였다.

2. 2. 4. 건조시간에 따른 용액의 trimethylsilylation(TMS)화

CES 및 PHT의 분자형태 변화를 예측하기 위하여 겔화 전까지 임의로 4~5회 시료를 채취하고 TMS화하여 반응을 정지시킨 다음, 수평균분자량(\bar{M}_n)과 분성점도 [η]를 측정하였다. 용액의 TMS화 과정은 Fig. 3에 나타내었다.

즉, 알콕사이드용액의 가수분해와 축합반응으로 인해 형성되어지는 siloxane polymers는 화학적으로 활성인 OH기나 미반응의 OR기가 존재하며, 이들 기는 분자량 및 점도 측정시 계속적으로 중합하는 경향이 있기 때문에 식(1) 및 식(2)와 같은 TMS 반응 과정을 통하여 시료내에 존재하는 OH나 OR 가들을 trimethylchlorosilane [(CH₃)₃SiCl]로부터 제조된 hexamethyldisiloxane(HMDS)를 이용하여 trimethylsilyl(-OSi(CH₃)₃)기로 capping함으로써 시료를 화학적으로 안정화 시켰다[10-11].

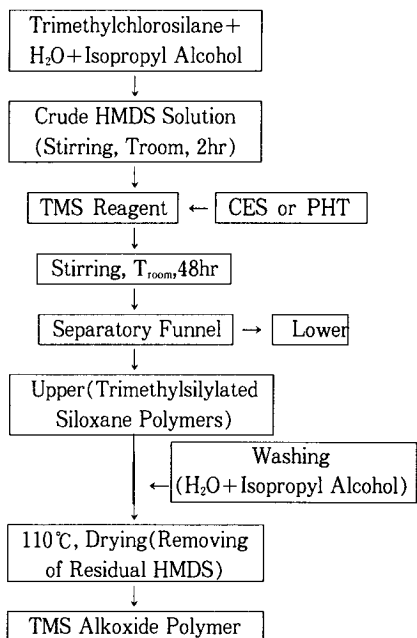
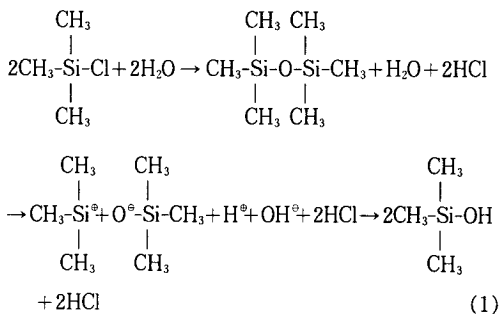
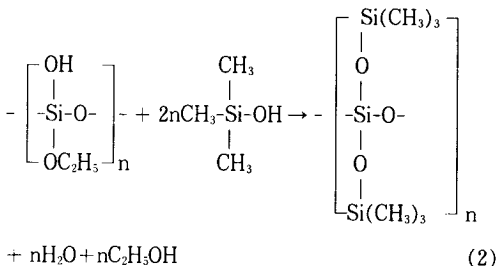


Fig. 3. Flow chart for trimethylsilylation.

HMDS 합성



TMS화



2.2.5. 수평균분자량 측정

TMS화한 중합체의 수평균분자량(\overline{M}_n) 측정은 벤

젠을 용매로 하여 벤젠의 응고점과 중합체를 함유한 벤젠용액의 응고점차인 ΔT_f 를 구하여 식(3)의 빙점강하(freezing point depression)법을 사용하여 측정하였다.

$$\overline{M}_n = K_f \cdot 1000 \cdot g / (G \cdot \Delta T_f) \quad (3)$$

여기서 g는 중합체의 중량, G는 벤젠의 중량, K_f는 빙점 상수로 벤젠의 경우 5.12이다.

어는점의 측정은 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 정확도를 가지는 백크만 온도계로 측정하였다.

2.2.6. 점도 측정

TMS화한 시료의 농도(C)범위를 0.25~1.00g/dl로 벤젠용매에 희석시킨후 Ostwald 점도계로 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 에서 상대점도(η_{rel})를 측정하였고, 상대점도로부터 비점도($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$)와 환원점도(η_{sp}/C)를 구하였으며, 환원점도를 고분자의 농도에 대해 작도하여 얻어진 직선으로부터 농도(C)가 0이 되는 값을 외삽함으로써 각 시료의 본성점도 [η]를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CES 용액의 성질 및 겔의 특성

에틸알코올의 수분 함량에 따라 합성한 CES용액과 PHT용액의 겔화시간 및 성질을 Table 2에 나타내었다. 에틸알코올의 수분 함량을 2.5, 5.0, 7.0wt.%로 증가시켜 합성한 CES-1, CES-2, CES-3의 경우 물의 첨가량이 증가될수록 겔화시간이 단축되었으며, CES-3는 복합산화물 제조시 사용되는 PHT와 겔화시간이 아주 유사하였다.

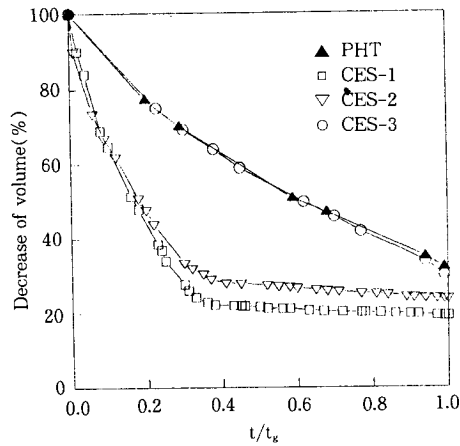
CES-1, 2, 3 및 PHT 용액 모두 가수분해와 축합이 진행되는 동안 투명함이 계속 유지 되었으며, 겔화 직전에는 특히 섬유 인상이 가능함을 관찰할수 있었고, 겔화 후에는 투명한 bulk상의 겔로 변화 하였다. 또한, 건조 겔의 부피, 밀도, SiO₂함량 측정결과 에틸알코올의 수분함량이 감소할수록 보다 치밀한 건조겔을 얻을 수 있음을 알았다.

3.2. 상대시간(t/t_g)에 따른 용액의 건조 특성 변화

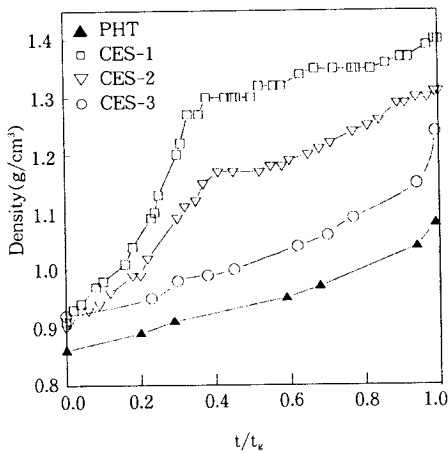
상대시간 경과에 따른 시료 용액의 부피 감소, 밀도 및 SiO₂ 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 t_g 는 겔화하는 데 요구되어지는 시간이다. (a)에서 볼수 있듯이 용액 CES-1, CES-2의 부피감소속도

Table 2. Times Required for Gelling and Occurrence of Spinnability of the CES and PHT Solutions at 50°C (Open System)

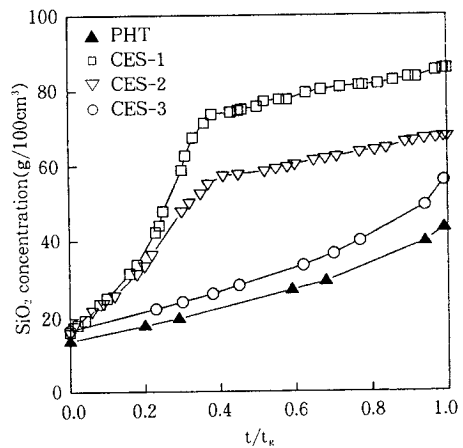
Solution	Time for Gelling(h)	Spinnability	Appearance of the Solution and Gel	Properties of Gel		
				Volume (ml)	Density (g/cm ³)	SiO ₂ Content (g/100cm ³)
CES-1	354	Yes	Transparent	1.90	1.40	85.79
CES-2	202	Yes	Transparent	2.37	1.31	67.72
CES-3	69	Yes	Transparent	3.00	1.24	55.79
PHT	69	Yes	Transparent	3.21	1.08	43.33



(a) Volume



(b) Density



(c) SiO₂ concentration

Fig. 4. Variation of density, volume and SiO₂ concentration of the CES and PHT solutions with the relative time(t/t_g) at 25°C.

가 용액 CES-3에 비하여 빠르며, CES-3는 복합 산 화물 제조시 사용되는 PHT와 거동이 아주 유사한

형태를 보였다.

용액의 부피감소는 가수분해반응과 중축합반응을

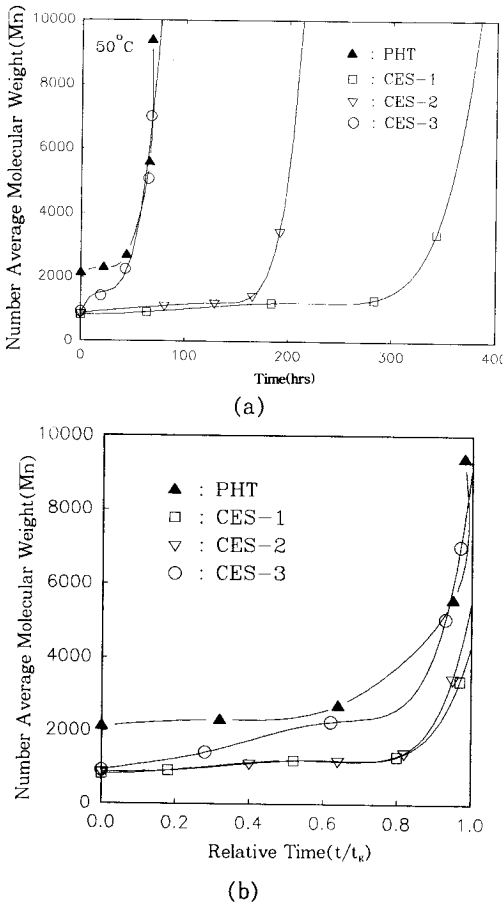


Fig. 5. Change of number average molecular weight (\bar{M}_n) of the trimethylsilylated CES and PHT solutions with the (a) time(hrs) and (b) relative time(t/t_g).

통하여 생성되는 에탄올 및 용액제조시 첨가되었던 에탄올, 물과 같은 휘발성 물질의 증발에 기인된 것으로, CES-1과 CES-2는 가수 분해에 필요한 물의 절대량 부족으로 인해 가수분해-축합반응이 초기에 지연되며, Fig. 5에서 나타난 바와 같이 초기 상대시간에서의 구성물질이 CES-3와 PHT보다 상대적으로 저분자 물질로 구성되어 있으므로, 건조초기 유기용매의 휘발에 의한 70~80% 정도의 급격한 부피감소를 보이다가 $t/t_g=0.3$ 이상에서는 대기중의 수분접촉과 이로 인한 축합반응의 진행으로 인해 겔화 되기전까지 아주 완만한 부피 감소가 진행되는 것으로 사료된다.

한편, CES-3와 PHT는 상대시간에 따른 부피감소가 거의 직선적으로 감소하며, CES-1과 CES-2보다 최종 부피 크를 알 수 있다. 이는 가해진 물이 완전하게 SiO_2 로 축중합하는데 필요한 이론적 물 양의 반 이상이 되므로 보다 빠른 가수분해와 축중합반응이 유기 용매 휘발과 동시에 어느정도 진행되었기 때문으로 사료된다. 물의 첨가량이 증가 될수록 gel의 최종 부피가 증가되는 현상은 Bogush 와 Tracy 등 [12] 이 보고한 바와 같이 물의 양이 증가할수록 선상고분자 및 입자의 크기가 증가되어 엉성(Bulky)한 겔 구조체가 형성되기 때문으로 보인다.

밀도 변화 역시 CES-1, 2의 경우, 반응 초기 에탄올의 휘발로 인해 밀도가 급격히 증가되다가 겔화 되기 전까지 아주 서서히 증가되어짐을 알 수 있다. CES-3와 PHT 밀도 변화는 부피감소와 마찬가지로 유사한 거동을 보이고 있으며 겔화 전까지 직선적으로 증가되다가 겔화 직전 고분자화로 인해 밀도 변화가 급격히 증가되며, 물의 첨가량이 증가될수록 bulk density가 감소 되어짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 M. J. Murtagh 및 C.J. Brinker 등[13-14]이 주장한 polymerization의 결과와 일치함을 보였다.

SiO_2 의 농도 계산은 용액의 초기에 함유한 SiO_2 의 질량과 부피 변화로부터 계산되어지며, SiO_2 농도 변화 역시 밀도 변화와 유사함을 알 수 있다.

3.3. 시간 경과에 따른 분자량 변화

Fig. 5의 (a)와 (b)는 시간경과 및 상대시간(t/t_g) 따른 TMS화한 CES와 PHT의 수평균분자량(\bar{M}_n)변화를 보여준다. (a)에서 보는 바와 같이 CES합성시 첨가된 물의 양이 증가됨에 따라 polymerization이 가속화됨이 확인되었으며, K. Kamiya 등[15]이 보고한 결과와 일치하였다. 또한 CES-3는 분자량 변화에 있어서도 PHT와 유사한 거동을 보였으며, 이는 앞에서 언급한 부피감소 및 밀도변화와 일치한 결과를 보였다. 또한, (b)에서 각 CES용액은 상대 시간(t/t_g)이 증가하면서 초기에는 분자량이 서서히 증가하다가 겔화 직전에 급격히 증가함을 보였다.

합성직후 TMS화한 CES-1, 2, 3의 초기 수평균분자량은 약 800~900 정도였으며, 시간이 경과함에 따라 분자량은 서서히 증가함을 보이다가 겔화 직전 CES-1, 2의 경우는 3000~4000의 수평균 분자량을 보였으며, CES-3는 7000 이상의 수평균분자량을 보였다. 즉 물에 의한 가수분해 촉진으로 인해 물의 첨가량이 증가될수록 분자량은 증가하였으며 겔화 직전

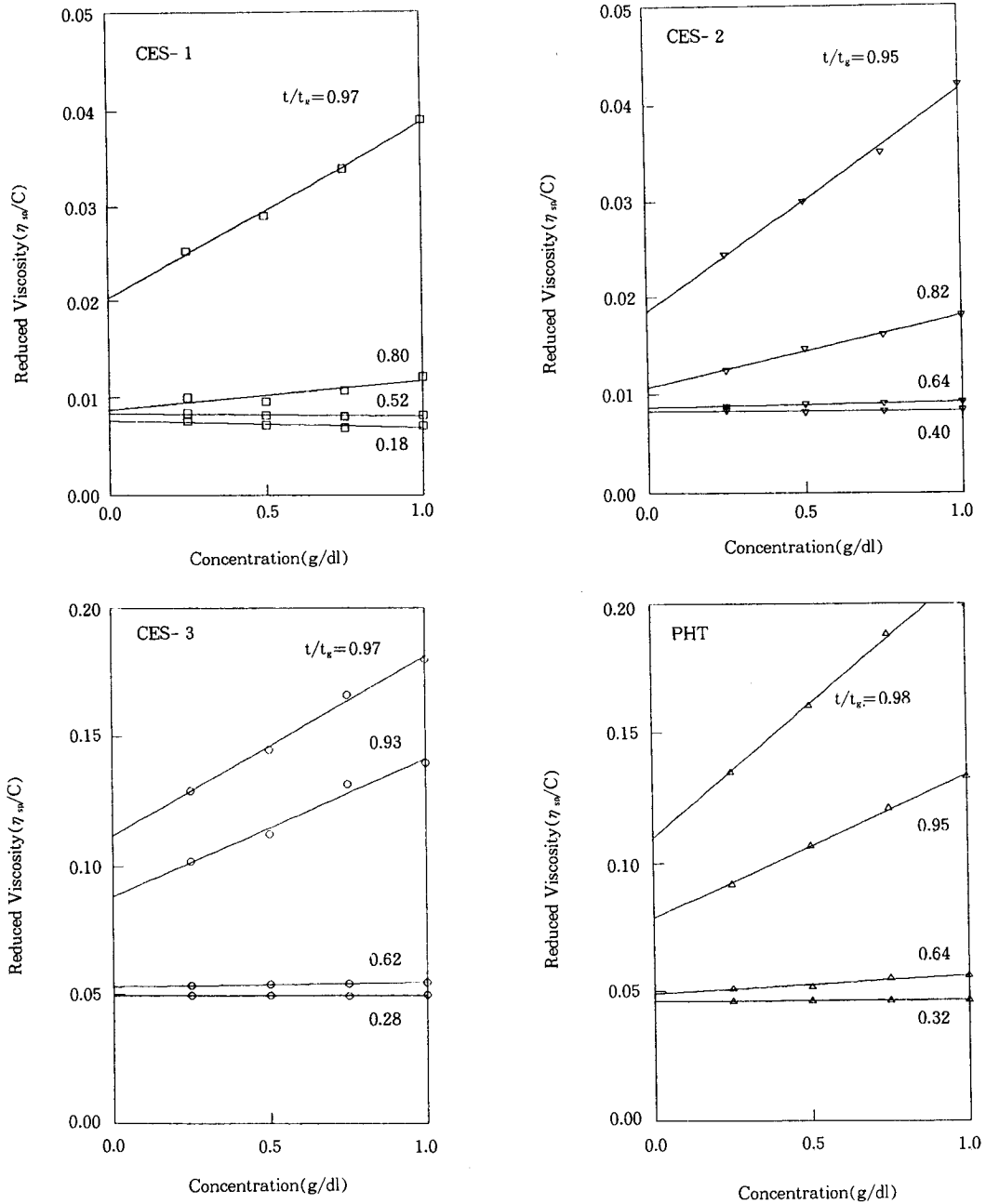


Fig. 6. Concentration dependence of the η_{sp}/C of the trimethylsilylated CES and PHT solutions at varying t/t_g .

용액의 가수분해와 축중합 반응이 가속화 되어 급속도로 polymerization 되었다. $H_2O/TEOS$ 몰비가 2인 PHT의 경우 초기 수평균분자량은 약 2000정도 였으며 겔화 직전에는 약 9000이상의 수평균분자량을 보였다.

3. 4. 시간 경과에 따른 점도 변화

3. 4. 1. CES중합체 농도와 환원점도(η_{sp}/C)와의 관계

Sakka와 Kamiya 등[16]은 알콕사이드용액의 농도 대 환원점도 관계로부터 용액에 존재하는 고분자

현상을 예측하였는데, 이들은 적은 물을 함유한 용액에서는 가수분해 및 축합반응을 거치는 동안 선상 고분자 형태를 나타낸다고 보고하였다. Huggins[17]에 의하면, 용액내에 선상 또는 사슬상의 고분자를 함유할 경우, 환원 점도(η_{sp}/C)와 중합체의 농도(C)와의 관계는 $\eta_{sp}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C$ 의 관계로부터 기울기를 가진 직선으로 나타난다고 발표하였다.

따라서 본 연구에서는 이들 관계로부터 CES용액의 고분자 형태를 예측하기 위해 시간경과에 따라 TMS화한 CES용액의 환원점도와 그 중합체 농도와의 관계를 살펴 보았으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에 나타내어진 CES-1, 2 용액의 환원 점도(η_{sp}/C)는 반응 중반부 까지 농도에 의존성이 거의 없으며 이에 상응한 본성점도 $[\eta]$ 역시 작음을 알 수 있고, 상대시간(t/t_g)이 0.80 이상이 되면서 환원점도의 농도의존성이 선형 비례적으로 나타남으로써 겔화 직전 섬유 방사가 가능한 용액임을 알 수 있다.

한편, CES-3는 PHT와 유사한 점성거동을 나타내고 있으며, CES-3와 PHT는 각각 $t/t_g = 0.62, 0.64$ 이상에서 농도에 의존한 기울기를 가진 직선을 보임으로써 섬유 방사가 가능함을 알 수 있었다. 이는 용액내의 가수분해반응과 중축합반응이 진행됨에 따라서 점차 점성이 증가하는 결과를 보였으며 이러한 현상은 선상 혹은 사슬형태의 고분자가 시간경과에 따라서 형성되었기 때문이라고 사료된다.

3.4.2. 겔화 시간 경과에 따른 본성점도 $[\eta]$ 의 변화

Fig. 7은 CES용액의 시간경과(a) 및 상대시간(b)에 따른 본성점도 $[\eta]$ 를 나타낸 것이다. 에틸알코올의 물 첨가량과 축합 반응시간에 따라 본성점도 변화를 살펴본 결과 물의 첨가량이 증가할수록 짧은 반응시간에 높은 점도의 값을 나타냈으며 대체적으로 반응시간에 따른 평균 분자량 변화 경향과 유사하게 나타났다. 즉 CES-1과 CES-2가 유사한 거동을 나타내고 있고 CES-3와 PHT가 유사한 거동을 나타내고 있는데, 점도의 증가는 가수분해와 중합반응의 진행 정도를 나타내며 이는 앞서 제시한 부피감소, 밀도 변화, SiO_2 농도 변화, 분자량 변화와 일치하였다. CES-1, 2의 경우 초기 점도 0.01을 유지하면서 아주 완만한 점도 변화를 보여주며 겔화 직전까지 $[\eta]$ 가 거의 변하지 않는데 반하여, CES-3의 경우 초기 0.05의 점성을 가지며 증가하다 겔화 직전 단시간내에 급격한 점도 변화를 보여주고 있다.

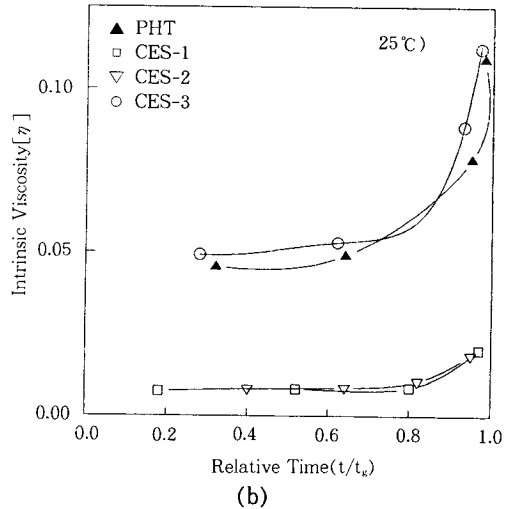
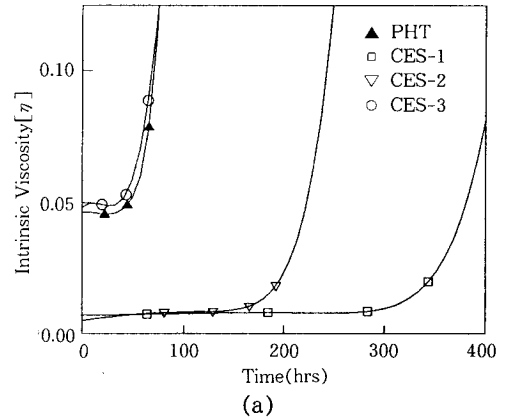


Fig. 7. Variation of the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the trimethylsilylated CES and PHT solutions with (a) time(hrs) and (b) relative time(t/t_g).

각각의 용액의 본성점도 $[\eta]$ 는 물의 첨가량과 반응시간과 함께 초기에는 서서히 증가하다가 겔화 직전 급격히 증가하였다.

이러한 현상은 $[\eta]$ 가 분자의 구조적 형태에 따른 함수임을 감안할때, 알콜에 이온량 이상의 물이 첨가된 상태에서 CES를 합성하면 초기부터 사슬상이나 선상구조의 고분자 물질이 형성되며, 반응시간이 경과하면서 가수분해와 축중합반응이 진행됨과 동시에 알콕사이드 용액의 cosolvent로 작용하는 에틸알코올의 휘발로 인해 silane분자들간의 거리가 가까워짐으로써 겔화가 더욱더 급격히 진행되기 때문으로 사료된다.

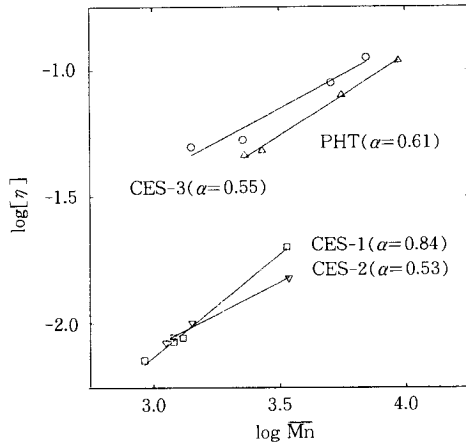


Fig. 8. The $\log(\overline{Mn})$ vs $\log[\eta]$ plot for trimethylsilylated CES and PHT solutions.

3. 5. 수평균분자량(\overline{Mn})과 본성점도 $[\eta]$ 와의 관계

고분자 용액의 본성점도 $[\eta]$ 와 수평균분자량(\overline{Mn})과의 관계는 Mark-Hawink equation[18-19]에 의해 식(4)와 같이 나타내어 진다.

$$[\eta] = K \cdot \overline{Mn}^{\alpha} \quad (4)$$

여기서 K는 고분자 종류, 용매 및 온도에 의존하는 상수이며, 지수 α 는 $\log[\eta] - \log(\overline{Mn})$ 그래프의 기울기로써 0에서 2.0의 값을 가진다. 이값은 고분자의 형상에 의존하는데, $\alpha=0$ 이면 구상강체입자(rigid spherical particles), $\alpha=0.5 \sim 1.0$ 이면 유연성있는 선상 또는 사슬상 고분자, $\alpha=1.0 \sim 2.0$ 이면 강체봉상고분자(rigid rod-like polymer)형상을 나타내고 있음을 의미한다[20].

따라서 본 연구에서 합성한 CES용액의 고분자 형상을 간접적으로 알아보기 위해 TMS화한 CES용액의 수평균분자량(\overline{Mn})과 본성점도 $[\eta]$ 와의 양대수 작도를 Fig. 8에 나타내었다.

에틸알코올에 함유한 물의 양이 2.5, 5.0, 7.0wt.%인 CES-1, CES-2, CES-3의 경우 직선의 기울기 α 값은 각각 0.84, 0.53, 0.55를 나타냈으며, TEOS에 물 2.0몰비로 부분가수분해 시킨 PHT의 경우는 α 값이 0.61로 나타났다. 이와 같은 결과로부터 본 연구에서 합성한 CES-1, 2, 3 및 PHT의 분자형태는 모두 선상 혹은 사슬상 고분자형태로서 섬유인상이 가능한 용액임을 입증하였다.

4. 결 론

에틸알코올의 수분함량을 2.5, 5.0, 7.0wt.%로 달리 하여 합성한 CES-1, CES-2, CES-3용액의 물성을 요약하면 다음과 같다.

1. CES합성시 에틸알코올의 수분함량이 증가될 수록 겔화시간은 감소되며, 최종 겔 부피는 증가 되고 bulk density는 감소되었다.

2. 시간경과에 따른 CES용액의 수평균분자량 및 본성점도변화로 보아 CES-1과 2는 가수분해-축합반응이 CES-3에 비해 아주 서서히 일어나며 용액 모두 겔화직전 급변하였다. 특히 CES-3는 복합산화물 요업재료 제조시에 사용되는 PHT와 물성이 유사하였다.

3. TMS화한 CES-1, 2, 3 용액의 초기 수평균분자량은 800~900 이었으며, 용액의 고분자 형상을측을 위해 $[\eta] = K \cdot \overline{Mn}^{\alpha}$ 식으로부터 지수 α 값을 측정한 결과 0.53~0.84로, 용액 모두 선상 혹은 사슬형 고분자로 나타났으며, 환원점도(η_{sp}/C)대 CES 중합체 농도(C) 관계로부터 섬유 방사 가능한 용액임을 알았다.

4. CES는 실리카 섬유, 무기-유기 복합체, 고기능성 도료 등과 같은 각종 실리콘계 첨단재료의 원료로 활용될 수 있는 가능성이 높으며, 특히 CES-3는 고기능 복합산화물 요업재료의 SiO₂원으로써 활용 가능성이 높다.

감 사

본 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 대학부설 연구소 학술연구조성비 지원에 의하여 수행된 연구결과의 일부로서 연구비를 지원하여 주신 재단에 감사 를 드립니다.

참고 문 헌

1. D. C. Bradley, F. M. Abdel Halim, and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 3450 (1950).
2. D. C. Bradley, R. C. Methrotra, and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 4204 (1952).
3. D. C. Bradley, R. C. Methrotra, and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 5020 (1952).
4. K. Kamiya, T. Yoko and H. Suzuki, *J. Non-*

- Cryst. Solids*, **93**, 407 (1987).
5. 노재성, 양현수, 조현영, *요업재료의 과학과 기술*, **8**, 67 (1993).
 6. 노재성, 양현수, 조현영, 조태웅, *공업화학*, **4**, 240 (1993).
 7. 노재성, 조현영, 홍성수, 조태웅, *충남대학교 산업기술연구소 논문집*, **8**, 127 (1983).
 8. H. Saito and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 697 (1987).
 9. L. C. Klein, "Sol-Gel Technology for Thin Film, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", 50, Noyes Publications, New Jersey, (1988).
 10. C. W. Lentz, *Inorg. Chem.*, **3**, 574 (1968).
 11. B. R. Currel and J. R. Parsonage, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **16**, 141 (1981).
 12. G. H. Bogush and M. A. Tracy, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95 (1988).
 13. M. J. Murtagh and E. K. Graham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 775 (1986).
 14. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 47 (1982).
 15. K. Kamiya and T. Yoko, *J. Mat. Sci.*, **21**, 842 (1986).
 16. S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31 (1982).
 17. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
 18. W. J. Budley and H. Mark, in : "High Molecular Weight Organic Compounds", R.E. Burk and O. Grunmitt, ed., Interscience Publisher, New York, 7 (1949).
 19. H. Tsuchida, "Science of Polymers", 85, Baihukan Publishing Company, Tokyo, (1975).
 20. K. Kamiya, T. Yoko, and S. Sakka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 345 (1984).