

A19

Zr(O-nC₃H₇)₄와 Si(OC₂H₅)₄ 혼합용액의 중축합반응 (Polycondensation of the Mixed Zr(O-nC₃H₇)₄ and Si(OC₂H₅)₄ Solutions)

강원대학교 재료공학과 신 대응, 한 상목

1. 서론

Si(OC₂H₅)₄에 대하여 소량의 물을 첨가하면, 가수분해와 중합 도중에 방사성을 나타내는 용액이 얻어져 섬유인상이 가능하고, 다량의 물을 첨가하면 괴상의 겔로 고화하여 다양한 형태의 세라믹스를 제조할 수 있다. 그러나, 졸-겔법의 제조에는 SiO₂가 주종을 이루며, 또한 반응인자에 따른 Si(OC₂H₅)₄용액의 가수분해 과정과 중합반응에 관하여도 많은 연구가 보고되어 있으나, ZrO₂·SiO₂ 2성분계의 세라믹스를 제조하기 위한 출발물질인 Si(OC₂H₅)₄와 Zr(O-nC₃H₇)₄ 혼합용액의 가수분해와 중합반응에 의해 용액 내에 형성되는 고분자의 형태나 그 레오로지적인 성질에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 가수분해와 중합반응에 의하여 얻어진 Si(OC₂H₅)₄와 Zr(O-nC₃H₇)₄ 혼합용액의 졸-겔 전이과정 중, TMS화한 고분자의 레오로지적 성질 및 혼합알콕사이드용액의 수평균분자량 \bar{M}_n 을 측정하여 중합반응에 따라 혼합용액 내에 존재하는 고분자의 형상을 조사함을 목적으로 한다.

2. 실험방법

출발원료로 Si(OC₂H₅)₄, Zr(O-nC₃H₇)₄, C₂H₅OH를 사용하여 반응인자인 물과 촉매(HCl 및 NH₄OH)의 양을 변화하여 혼합알콕사이드의 졸용액을 제조하여 용기에 옮겨 담은 후, 30℃로 유지하여 가수분해와 중합반응을 촉진시켰다. 혼합알콕사이드용액이 겔화하기 전, 임의로 5~8회 시료를 채취하여 혼합알콕사이드용액의 TMS화를 행한 후, 수평균분자량 \bar{M}_n 과 레오로지적인 성질을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

촉매로서 HCl, 물의 첨가량이 2mol이하인 경우에는 1~100P의 범위에서 섬유 방사가 가능하였고, 촉매의 종류와 관계없이 물의 첨가량이 다량인 경우에는 괴상의 겔의 제조가 가능하였다. 극한점도 $[\eta]$ 와 수평균분자량(\bar{M}_n)의 관계, $[\eta]=K\bar{M}_n^a$ 에서 촉매로 HCl, 물의 첨가량이 1mol과 2mol이하인 경우에는 지수 a 의 값이 0.56과 0.81으로 혼합용액 내에는 선상이나 사슬상의 고분자가 존재하여 섬유의 방사가 가능하였으며, 물의 첨가량이 4mol인 경우에는 a 의 값이 반응초기에는 0.51, 반응말기에는 0.41, 물의 첨가량이 8mol인 혼합용액의 a 값은 0.35로서 혼합용액 내에는 3차원 망목의 고분자나 구상의 입자가 존재하여 괴상의 겔로 변화 하였다.

References

1. M. Nogami, "Glass Preparation of the ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides", J. Non-Cryst. Sol., 69, 415~423, (1985).
2. S.Sakka and K.Kamiya, "The Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in Relation to the Formation of Glass Fibers and Films", J.Non-Cryst.Sol., 48, 31~46, (1982).
3. S. Sakka and H. Kozuka, "Rheology of Sols and Fiber Drawing", J. Non-Cryst. Sol., 100, 142~153, (1988).
4. M.D.Sacks and R.S.Sheu, "Rheological Properties of Silica Sol-Gel Materials", J.Non-Cryst.Sol., 92, 383~396, (1987).
5. D.Y.Shin and S.M.Han, "Hydrolysis of ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Method", J.Kor.Ceram.Soci., 28(8), 635~639, (1991).
6. D.Y.Shin and S.M.Han, "Glass Preparation ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Method", J.Kor,Ceram.Soci., 27(5), 668~676, (1990).