

Si(OC₂H₅)₄와 Zr(O-nC₃H₇)₄ 혼합용액의 중합반응에 따른 고분자의 형상

신대용 · 한상목
강원대학교 재료공학과
(1993년 10월 29일 접수)

The Shape of Polymers Resulted Condensation in the Mixed Si(OC₂H₅)₄ and Zr(O-nC₃H₇)₄ Solutions

Dae-Yong Shin and Sang-Mok Han

Department of Materials Engineering, Kangwon National University
(Received October 29, 1993)

요 약

몰의 첨가량과 촉매의 종류를 달리한 Si(OC₂H₅)₄와 Zr(O-nC₃H₇)₄ 혼합용액의 가수분해와 중합반응 중 생성하는 고분자의 형상을 알기 위하여 점성과 수평균분자량을 측정하였다. 촉매로서 HCl, 물의 첨가량이 2 mol 이하인 경우에는 1~100 P의 범위에서 섬유인 인상이 가능하였고, 촉매의 종류와 관계없이 물의 첨가량이 다량인 경우에는 괴상의 겔의 제조가 가능하였다. 점성점도 $[\eta]$ 와 수평균분자량(\bar{M}_n)의 관계, $[\eta]=K\bar{M}_n^\alpha$ 에서 촉매로 HCl, 물의 첨가량이 1 mol과 2 mol 이하인 경우에는 지수 α 의 값이 0.56과 0.81로서 혼합용액내에는 선상이나 사슬상의 고분자가 존재하여 섬유의 인상이 가능하였으며, 물의 첨가량이 4 mol인 경우에는 α 의 값이 반응초기에는 0.51, 반응말기에는 0.41, 물의 첨가량이 8 mol인 혼합용액의 α 값은 0.35로서 혼합용액내에는 3차원 망목의 고분자나 구형의 입자가 존재하여 괴상의 겔로 변화하였다.

ABSTRACT

The hydrolysis and condensation reactions in the mixed alkoxide solutions of Si(OC₂H₅)₄ and Zr(O-nC₃H₇)₄ with various water contents (1, 2, 4 and 8 molar ratio to alkoxide, r) and catalysts were examined by rheological measurements and the number average molecular weight in order to explain the shape of the polymer in the mixed alkoxide solutions. It was found that fibers could be drawn in the viscosity range of 1~100P from the acid-catalyzed solutions with lower water contents of the mole ratio H₂O/alkoxide, r≤2. On the other hand, crack free bulk gel was formed from the acid-catalyzed solutions including a large amount of water (r≥4), and the base-catalyzed solutions. The relation between the intrinsic viscosity $[\eta]$ and the number average molecular weight \bar{M}_n , namely $[\eta]=K\bar{M}_n^\alpha$, has shown that the acid-catalyzed spinnable solutions (r=1 and 2) have linear polymers and the exponent α 's are about 0.56 and 0.81, whereas non-spinnable solutions (r=4 and 8) have three dimensional network polymers or spherical particles and the exponent α 's are 0.41~0.51 and 0.35.

1. 서 론

M(OR)_n(M : 금속원자, R : alkyl기)으로 표시되는 금속알콕사이드의 가수분해와 중합반응을 이용하여¹⁾ 비교적 저온에서 다량의 지르코니아를 함유한 고순도의 균질한 세라믹스의 제조가 가능하게 되었다²⁾.

Sakka와 Kamiya³⁾는 금속알콕사이드의 가수분해 조건, 특히 출발물질에 첨가하는 수분의 양과 촉매의 종류에 따라 괴상(bulk), 섬유상(fiber) 및 필름(film)을 제조하기 적당한 용액을 만들어 그 특성을 조사하였다. 이들은 Si(OC₂H₅)₄에 대하여 소량의 물을 첨가하여 가수분해를 행하면, 가수분해와 중합 도중에 방사성을 나타내는 용

액이 얻어져 섬유질의 인상이 가능하고, 얻어진 겔섬유를 가열에 의하여 유리섬유화하였다. 반면에, 다량의 물을 첨가하면 겔화 도중에 용액은 방사성을 나타내지 않고 괴상의 겔로 고화하며, 이것을 가열하여 균열이 없는 괴상의 유리를 제조하였다. 즉, 용액내 물의 첨가량이 소량일 때, 용액내에는 사슬상(chain-like)이나 사슬상의 고분자(linear polymer)가 존재하여 섬유질의 인상이 가능하지만, 물의 첨가량이 다량일 경우에는 용액내에는 3차원 망목의 고분자(three-dimensional network polymer)나 구상의 입자(spherical particle)가 형성되어 괴상의 겔로 변화한다.

졸-겔법의 제조에는 SiO₂가 주종을 이루며, 또한 반응인자에 따른 Si(OC₂H₅)₄(Tetraethyl orthosilicate, TEOS) 용액의 가수분해 과정과 중합반응에 관해서도 많은 연구가 보고되고 있다^{4,6)}. 그러나, ZrO₂-SiO₂ 2성분계의 세라믹스를 제조하기 위한 출발물질인 Si(OC₂H₅)₄와 Zr(O-nC₃H₇)₄ 혼합용액의 가수분해와 중합반응에 의해 용액내에 형성되는 고분자의 형태나 그 레오로지적인 성질(rheological properties)에 관한 보고는 거의 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 이전의 SiO₂ 및 ZrO₂-SiO₂계 유리화 다공질유리에 관한 연구를⁶⁻⁹⁾ 기초로 하여 가수

분해와 중합반응에 의하여 얻어진 Si(OC₂H₅)₄와 Zr(O-nC₃H₇)₄의 졸-겔 전이과정 중, TMS(Trimethylsilylation) 화한 고분자의 레오로지적 성질 및 혼합알콕사이드용액의 수평균분자량 \bar{M}_n 을 측정하여 중합반응에 따라 혼합용액내에 존재하는 고분자의 형상을 조사함을 목적으로 한다.

2. 실험방법

2.1. 용액의 제조

지르코니아의 함량을 20 mol%로 고정하고 반응인자인 물과 촉매(HCl 및 NH₄OH)의 양을 변화하여 본 실험에서 사용한 조성을 Table 1에 보인다. 출발원료는 Si(OC₂H₅)₄, (Fluka, Ltd., Swiss), Zr(O-nC₃H₇)₄(Fluka, Ltd., Swiss), C₂H₅OH(Fluka, Ltd., Swiss)를 사용하였다.

용액의 제조는 가수분해 속도가 느린 TEOS의 가수분해를 먼저 행한 후, Zr(O-nC₃H₇)₄를 첨가하여 가수분해를 행하였다. TEOS의 가수분해시 용액의 조성을 TEOS : H₂O : C₂H₅OH비를 1 : 1 : 1(molar ratio)의 기본조성으로 Yoldas의 방법에 따라 상온에서 1시간 교반하여 TEOS의 부분가수분해를 마친 후, Zr(O-nC₃H₇)₄를 첨가하여 30분간 교반을 행하고 잔여량의 물과 촉매 및

Table 1. Composition and Properties of the Mixed Alkoxide Solutions

Solution	Composition of solution			Gelation time (h)	Drawing of Fiber		
	Si(OC ₂ H ₅) ₄ : Zr(O-nC ₃ H ₇) ₄ : H ₂ O : C ₂ H ₅ OH : HCl(NH ₄ OH)						
1	1	1	0.3	4.5	Yes		
			0.03	11.3	〃		
			0.003	24.5	〃		
2	2	1	0.3	3.4	Yes		
			0.03	8.7	〃		
			0.003	12.6	〃		
3	0.8 (16.64 g)	0.2 (6.65 g)	4	1	0.3	2.3	No
					0.03	3.3	〃
					0.003	4.5	〃
4	8	1	0.3	0.2	No		
			0.03	1.3	〃		
			0.003	2.9	〃		
5	1	1	(0.3)	185	No		
6	2	1	(0.3)	245	No		
7	4	1	(0.3)	450	No		
8	8	1	(0.3)	850	No		

H₂O : C₂H₅OH : HCl(NH₄OH); the molar ratio of the total alkoxide.

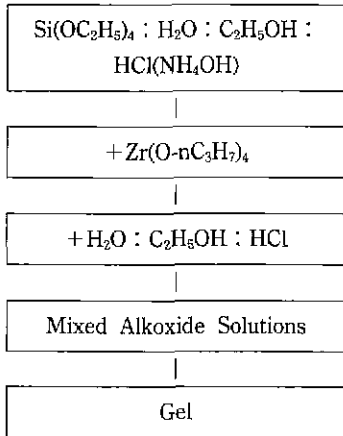


Fig. 1. The procedure for the preparation of the gel.

알콜을 첨가하여 1시간동안 교반을 하여 혼합알콕사이드용액의 가수분해를 행하였다. 제조한 졸용액을 용기에 옮겨 담은 후, 30°C로 유지하여 가수분해와 중합반응을 촉진시켰다. 그 제조공정을 Fig. 1에 보인다.

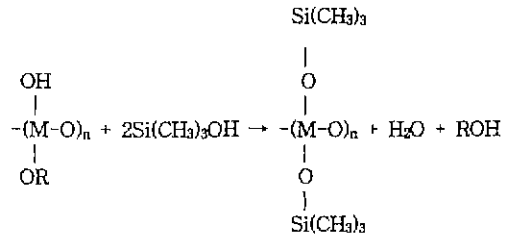
2.2. 혼합알콕사이드용액의 TMS(Trimethylsilylation)화

혼합알콕사이드용액이 겔화하기 전, 임의로 5~8회 시료를 채취하여 수평균분자량 \bar{M}_n 과 진성점도(intrinsic viscosity) $[\eta]$ 를 측정하기 위하여 혼합알콕사이드용액의 TMS화를 행하였다. 가수분해 도중 혼합알콕사이드용액 중에 생성하는 고분자는 화학적으로 활성인 미반응의 OR기나 OH기가 존재하며¹⁰, 이들 기는 분자량 측정 또는 점도의 측정 중 계속해서 중합하는 경향이 있어 트리메틸클로르실란[Trimethylchlorosilane, $(CH_3)_3SiCl$]을 이용하여 OR기나 OH기를 트리메틸시릴기[Trimethylsilyl, $(-OSi(CH_3)_3)$]로 캡핑(capping)하여 혼합용액의 안정화를 행하였다. 용액의 TMS화는 트리메틸클로르실란(TMC) 60 ml, 물 50 ml, 이소프로필알콜 50 ml를 플라스크에 넣고 2시간 교반을 하여 다음과 같이 헥사메틸디실록산(Hexamethyldisiloxane, HMDS)과 HCl 및 H₂O의 혼합용액을 얻고,



이 용액에 혼합알콕사이드용액으로부터 채취한 용액 10 ml를 첨가하여 2일간 교반을 행한 후, 분액로드에서 2층으로 분리시켜 상층부의 TMS화한 알콕사이드중합체 용액을 체적비 1 : 1의 물과 프로필알콜의 혼합용액으로 세정하고, 그 후 120°C의 건조기에서 건조하여 미반응의

HMDS를 증발시켰으며, 그 반응은 아래와 같다.



2.3. TMS화한 중합체의 분자량 측정

특급시약인 벤젠(Junsei Chem., Japan)을 용매로 하고 백크만온도계를 이용하여 온도를 측정하였다. TMS화한 중합체를 함유한 벤젠용액의 응고점과 벤젠의 응고점 차 ΔT_f 를 구하여, 아래 식의 응고점강하(freezing point depression)법을 이용하여 수평균분자량 \bar{M}_n 을 측정하였다¹¹.

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

여기서, g는 중합체의 중량, G는 벤젠의 중량, K_f는 상수(벤젠의 경우, 5.12)이다.

2.4. 점도의 측정

TMS화한 고분자의 농도(C)가 0.1 g/dl~10 g/dl를 함유한 여러 종류의 벤젠용액의 점도를 측정하였다. 점도의 측정은 오스트왈드점도계(Ostwald viscometer)를 사용하여 25°C에서 행하였다. 각 용액의 점도(η_{sol})는 순용매인 벤젠의 점도(η_0)에 대한 상대점도(relative viscosity) η_{rel} ($=\eta_{sol}/\eta_0$)를 구하고, 상대점도로부터 비점도(specific viscosity) η_{sp} ($=\eta_{rel}-1$)를 구하여 환원점도(reduced viscosity) η_{sp}/C 로 환산하여, 환원점도를 고분자의 농도에 대하여 플로트하여 얻어진 직선을 농도(C) 0로 외삽하여 진성점도 $[\eta]$ 를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합알콕사이드용액의 성질

물의 첨가량과 촉매의 종류에 따른 혼합알콕사이드용액의 성질을 Table 1에 보인다. 촉매로 0.3 mol의 HCl을 사용하고 가수분해를 위하여 첨가한 물의 양이 1 mol과 2 mol인 용액 1과 2는 겔화 직전에 섬유인 인상이 가능하였다. 물의 첨가량이 금속알콕사이드에 대하여 4 mol과 8 mol인 용액 3과 4는 가수분해와 중합반응 도중 섬유의 인상이 불가능하고 그대로 고화하여 피상의 겔로 변화하였다. 한편, 용액 1과 2가 장시간 경과하여 고화된

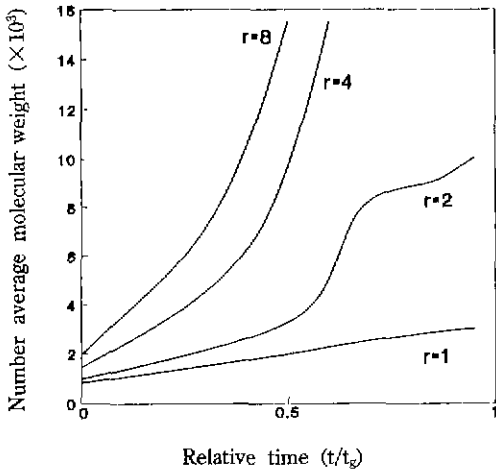


Fig. 2. Dependence of the number average molecular weight (\bar{M}_n) of the polymers on the relative time (t/t_0) for the acid-catalyzed (the mole ratios of HCl/alkoxide=0.3) solutions with different r 's.

괴상의 젤인 경우에는 균열이 심하였지만, 용액 3과 4 및 촉매로 NH₄OH를 사용한 용액 5, 6, 7 및 8의 용액은 실온에 방치하여도 균열의 발생이 없이 그대로 괴상의 겔로 변화하였다.

또한, 가수분해반응이 진행할수록 용액의 점도가 증가하여 Table 1에 나타낸 시간에 각각 겔화되었다. HCl의 첨가량이 0.3 mol인 경우, 물의 첨가량이 증가할수록 용액의 겔화시간은 단축되었지만, NH₄OH를 촉매로 한 경우에는 물의 첨가량이 증가할수록 용액의 겔화시간은 증가하였다. HCl을 촉매로 사용할 때에는 물의 첨가량이 소량인 경우에는 점유의 인상이 가능하였고, NH₄OH를 촉매로 사용한 경우에는 점유의 인상이 불가능 하였다. 따라서, 본 실험에서는 겔화시 점유의 인상과 괴상의 양쪽 성질을 나타내며, 짧은 겔화시간을 보이는 용액 1, 2, 3 및 4에 대하여만 측정을 행하였다.

3.2. TMS화한 고분자의 분자량 측정

Fig. 2에 HCl양이 0.3 mol인 용액을 TMS화한 중합체의 물의 첨가량에 따른 수평균분자량 \bar{M}_n 과 상대시간 (t/t_0 , t_0 : 겔화시간)과의 변화를 보인다. Fig. 2의 곡선에 부착된 숫자는 혼합용액에 대한 물의 몰비 r 이다. 물의 첨가량과 상대시간이 증가할수록 분자량이 급격히 증가하였다. 물의 첨가량이 소량인 경우, 즉 $r=1, 2$ 일 때 초기의 분자량은 약 800 정도이나, 물의 첨가량이 2 mol인 경우에는 상대시간이 0.6까지 분자량은 서서히

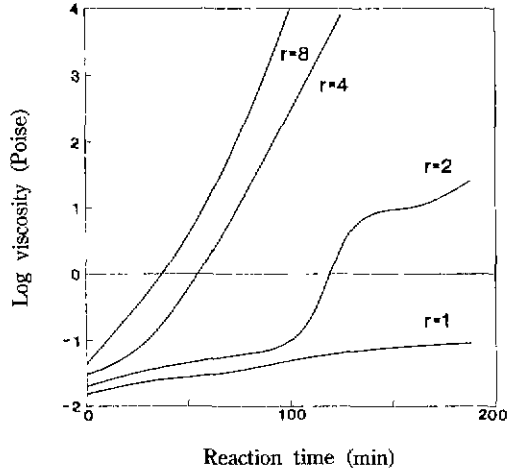


Fig. 3. Dependence of the viscosity on the reaction time for the mixed alkoxide solutions of various H₂O/alkoxide mole ratios, r . The mole ratios HCl/alkoxide=0.3.

증가하나, 그 후 급격한 증가를 보이다가 완만한 변화를 보여 겔화가 거의 일어나기 직전에는 분자량이 약 10,000 정도로 증가하였다. 이는 Fig. 3의 점도의 변화와 잘 일치하였다. 물의 첨가량이 증가할수록 짧은 시간에 급격한 분자량의 증가를 보여 물의 첨가량이 8 mol인 경우에는 상대시간이 0.5일 때 분자량은 거의 14,000에 도달하였다. 이는 물의 첨가량이 증가할수록 혼합용액의 가수분해와 중합반응이 급속도로 진행되어 짧은 시간에 가교결합이 증가하여 3차원 망목의 고분자를 형성하기 때문이다.

3.3 TMS화한 고분자의 점도 측정

Fig. 3에 0.3 mol의 HCl을 촉매로 사용한 혼합알콕사이드용액의 반응시간과 물의 첨가량에 따른 점도변화를 보인다. Fig. 3에서 물의 첨가량이 증가할수록 짧은 반응시간에 높은 점도의 값을 나타내며, 물의 첨가량이 2 mol인 경우에는 10P정도까지 점도의 급격한 증가를 보이다가 그 후 완만한 증가를 보이는데, 앞서 Fig. 2의 상대시간에 따른 수평균분자량의 변화와 일치하였다. 이는 첨가된 물이 가수분해반응에 거의 다 소모되어 대기 중의 수분을 흡수하여 반응이 진행되었기 때문이다¹². 물의 첨가량이 1 mol인 경우에는 반응시간이 증가하여도 완만한 점도의 변화를 보이고 있다. 점도의 증가는 가수분해와 중합반응의 진행정도를 나타내며, 점도가 10P에 도달하면 용액은 점성을 나타내어 점유의 방사가 가능하다.

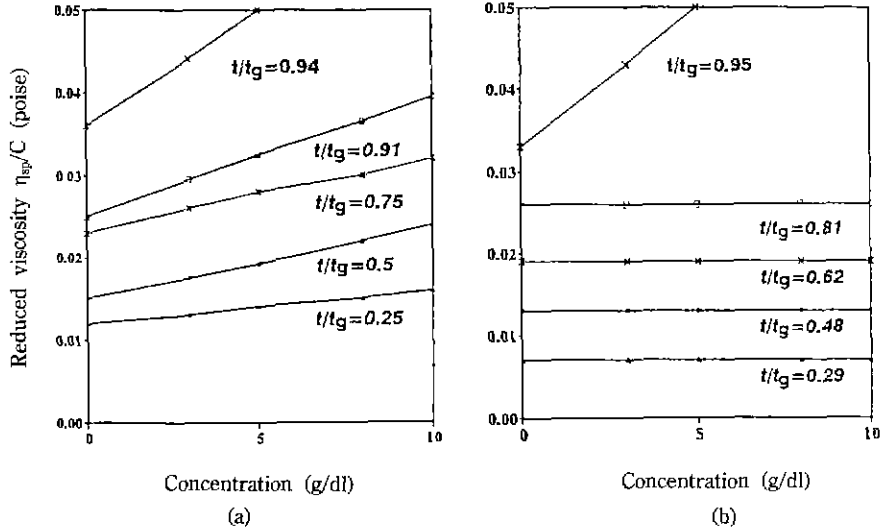


Fig. 4. The relationship between the reduced viscosity (η_{sp}/C) and the concentration of the trimethylsilylated polymers for solution 2 (a) and solution 4 (b) with the mole ratios of HCl/alkoxide=0.3.

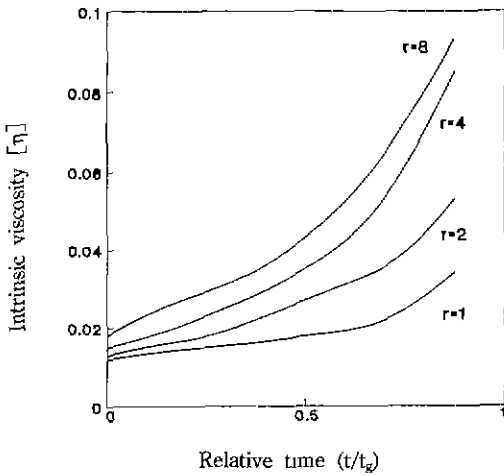


Fig. 5. Dependence of the intrinsic viscosity $[\eta]$ on the relative time (t/t_g) for the benzene solutions of the trimethylsilylated polymers obtained from acid-catalyzed (the mole ratios of HCl/alkoxide=0.3) alkoxide solution with different r 's.

일반적으로 침투의 방사가 가능한 용액내에는 1~3 중의 사슬 또는 선상의 고분자가 존재하여야 한다. Huggins에 의한 환원점도(η_{sp}/C)와 중합체의 농도 C 와의 관계는 용액내에 선상 또는 사슬상의 고분자를 함유하면,

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 C$$

의 관계가 성립하는데, 침투의 방사가 가능한 용액을 $\eta_{sp}/C \sim C$ 로 플로트하면, 그 값은 농도에 의존하여 기울기를 가진 직선으로 나타난다¹⁾.

용액내에 3차원 망목의 고분자나 구상의 입자를 함유하여 방사성을 나타내지 않는 용액은 Einstein에 의하여 다음의 관계가 성립한다.

$$\eta_{sp}/C = K/p$$

환원점도는 용액의 농도에 의존치 않고 용액내 존재하는 입자의 밀도(p)에 의존하므로 농도축에 평행한 직선으로 나타난다²⁾.

Fig. 4에 HCl 첨가량이 0.3 mol일 때, 용액 2와 4로부터 얻어진 TMS화 고분자의 벤젠용액의 환원점도와 고분자의 농도와의 플로트를 보인다. Fig. 4 중에 부착한 숫자는 상대시간(t/t_g)이다. 물의 첨가량이 2 mol인 용액의 환원점도는 고분자의 농도에 의존하여 약간의 기울기를 가지는 직선을 보이므로, 용액 내에는 사슬상 또는 선상의 중합체가 존재하여 침투의 방사가 가능하다. 반면, 고분자의 농도에 의존치 않아 직선의 기울기를 나타내지 않는 용액 4 중에는 3차원적 망목의 고분자나 구상의 입자가 존재하여, 침투의 방사가 불가능하며 괴상의 겔로 변화하였다.

Fig. 5에 축매로서 HCl을 0.3 mol 사용하였을 때, 물의 첨가량에 따른 TMS화한 용액의 상대시간(t/t_g)에 따른 전성점도 $[\eta]$ 의 변화를 보인다. 그림 중의 곡선에 부착된

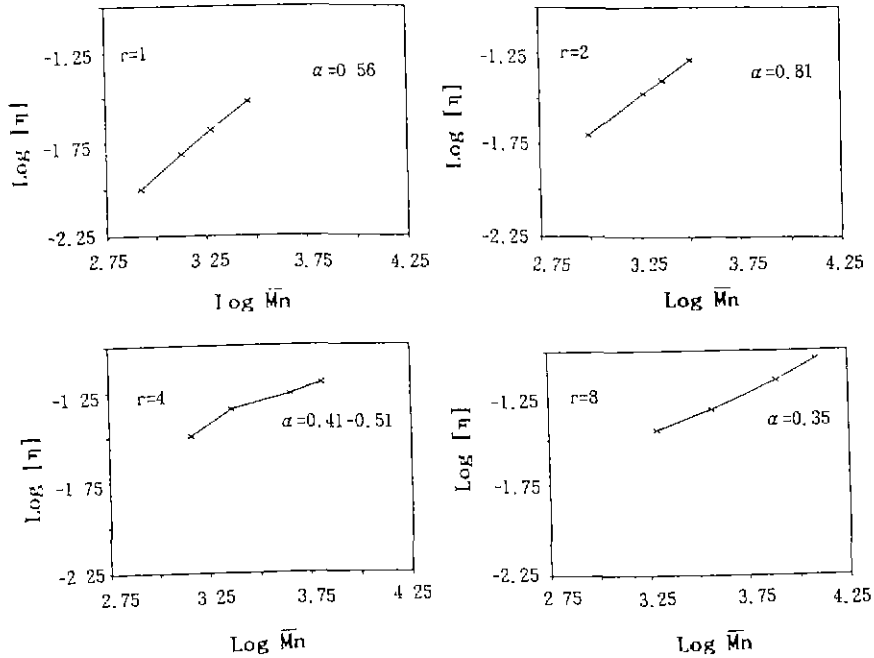


Fig. 6. The relationship between the number average molecular weight (\bar{M}_n) and the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the trimethylsilylated polymers obtained from the alkoxide solutions of different r 's and a constant acid content of HCl/alkoxide=0.3.

숫자는 혼합용액에 대한 물의 첨가량을 나타낸 것이다. 각각의 용액의 진성점도 $[\eta]$ 는 물의 첨가량과 반응시간과 함께 초기에는 서서히 증가하다가 겔화 직전에 급격히 증가하였다. 이는 물의 첨가량과 반응시간이 증가하면 용액내에 가수분해와 중합반응이 진행되어 겔화가 더욱 더 진행됨을 의미한다.

3.4. 수평균분자량(\bar{M}_n)과 진성점도 $[\eta]$ 의 관계

고분자 용액의 진성점도 $[\eta]$ 와 수평균분자량 \bar{M}_n 과의 사이에는 다음식이 성립한다¹³⁾.

$$[\eta] = K\bar{M}_n^\alpha$$

여기서, K는 고분자의 종류, 용매 및 온도에 따른 상수

이다. 지수 α 는 $\log[\eta]$ 를 $\log(\bar{M}_n)$ 에 대하여 플로트하여 얻어지는 값으로서 0~2.0의 값을 가지며, 용액 중에 함유된 고분자의 형태에 따라 변화한다. 즉, 구상강체입자(rigid spherical particles)에 대하여는 $\alpha \approx 0$, 선상 또는 사슬상의 고분자에 대하여는 $\alpha = 0.5 \sim 1.0$, 강체봉상고분자(rigid rod-like polymer)에 대하여는 $\alpha = 1.0 \sim 2.0$ 의 값을 갖는다¹³⁾.

물의 첨가량 변화에 따른 TMS화한 고분자 용액의 수평균분자량 \bar{M}_n 과 진성점도 $[\eta]$ 의 양대수 플로트를 Fig. 6에 보인다. 물의 첨가량이 1, 2 및 8 mol인 경우에는 직선의 관계를 나타내며, 직선의 구배 α 는 그림 중에 보인 것처럼 0.56, 0.81 및 0.35이다. 물의 첨가량이 4 mol인 경우에는 $\log(\bar{M}_n)$ 이 3.3까지는 0.51, 그 이상에서는

Table 2. The Exponent α 's for the Polymer, Properties of the Mixed Alkoxide Solutions

Solution	H ₂ O(r)	α	Type of polymer	Drawing of fiber
1	1	0.81	Linear	Yes
2	2	0.56	Linear	Yes
3	4	0.41~0.51	Branched, Three dimensional particles	No
4	8	0.35	Three dimensional particle	No

0.41이었다.

물의 첨가량이 1, 2 mol인 경우에는 분자량이 증가함에 따라 선상 또는 사슬상의 고분자가 용액 중에 형성되어 α 의 값이 0.56 및 0.81이었으며, 물의 첨가량이 4 mol인 용액의 α 값은 반응초기에는 0.51로서 분자량의 증가와 함께 고분자가 선상으로 성장하다가 반응말기에 0.41로서 용액 중의 고분자가 3차원 또는 구상으로 성장하였음을 시사한다. 물의 첨가량이 8 mol인 경우에는 α 의 값이 0.35로서 용액내에는 3차원 망목의 고분자 또는 구상의 입자가 존재함을 알 수 있다.

위의 결과를 정리하여 Table 2에 나타내었다. 첨유의 인상이 불가능한 용액, 즉 물의 첨가량이 4.8 mol인 경우에는 중합반응 결과 피상의 겔이 형성되었으며, 물의 첨가량이 소량인 1.2 mol인 경우에는 중합반응 결과 얻어지는 겔의 형태는 첨유상이었으나 실온에서 장시간 방치하면 고화하여 균열이 심한 피상의 겔로 변화하였다.

4. 결 론

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 $\text{Zr}(\text{O}-n\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 혼합용액의 가수분해와 중합반응 도중 용액 내에 형성되는 중합체의 형상을 조사하기 위하여 혼합용액의 레오로지적 성질과 수평균분자량을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) HCl촉매와 용액에 첨가한 물이 소량일 때($r=1,2$), 첨유의 인상이 가능하였으며, 촉매의 종류와 관계없이 첨가한 물의 양이 다량일 때는 피상의 겔로 변화하였다.

2) TMS화한 중합체를 함유한 벤젠용액의 환원점도 (η_{sp}/C)와 농도(C)의 관계에서 첨유의 인상이 가능한 용액의 환원점도는 고분자의 농도에 의존하였으나, 피상의 겔로 고화하는 용액의 환원점도는 고분자의 농도에 의존치 않았다.

3) 진성점도(η) 및 수평균분자량(\bar{M}_n)의 관계로부터, 즉 $K=\bar{M}_n^\alpha$, 물의 첨가량이 1, 2 mol인 용액의 α 값은 0.56과 0.81으로 혼합용액 중에는 사슬상 또는 선상의 고분자가 존재하여 겔화 도중 첨유의 인상이 가능하였다. 물의 첨가량이 8 mol인 용액의 α 의 값은 0.35, 4 mol인 용액의 α 값은 반응초기에는 0.51, 반응말기에는 0.41로 3차원 망목의 고분자나 구상의 입자가 존재하여 피상의 겔로 변화하였다.

REFERENCES

1. H. Dislich, "New Routes to Multicomponent Oxide Glass," *Angewadte Chemi, Int. Ed.*, **10**, 363-370 (1971).
2. M. Nogami, "Glass Preparation of the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides," *J. Non-Cryst. Sol.*, **69**, 415-423 (1985).
3. 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).
4. S. Sakka and H. Kozuka, "Rheology of Sols and Fiber Drawing," *J. Non-Cryst. Sol.*, **100**, 142-153 (1988).
5. M.D. Sacks and R.S. Sheu, "Rheological Properties of Silica Sol-Gel Materials," *J. Non-Cryst. Sol.*, **92**, 383-396 (1987).
6. D.Y. Shin and S.M. Han, "Hydrolysis of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System by the Sol-Gel Method," *J. Kor. Ceram. Soci.*, **28** (8), 635-639 (1991).
7. D.Y. Shin and S.M. Han, "Glass Preparation $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System by the Sol-Gel Method," *J. Kor. Ceram. Soci.*, **27**(5), 668-676 (1990).
8. D.Y. Shin, S.M. Han and J.M. Seo, "Preparation of Silica Glass Using TMSO Solution," *J. Kor. Ceram. Soci.*, **28**(4), 324-328 (1991).
9. D.Y. Shin and S.M. Han, "Porous Alkali Resistance Glass Preparation of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System by Sol-Gel Method," *J. Kor. Ceram. Soci.*, **29**(1), 35-40 (1992).
10. S. Sakka Y. Tanaka and T. Kokubo, "Hydrolysis and Polycondensation of Dimethyldiethoxysilane and Methyltriethoxysilane as Materials for the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst Sol.*, **82**, 24-30 (1986).
11. S. Sakka, "Fibers from the Sol-Gel Process," *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*, Ed., L.C.Klein, 140-159, Noyes Publication (1987).
12. K. Kamiya and S. Sakka, "Preparation of Glass Fibers of the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Systems from Metal Alkoxides and Their Resistance to Alkaline Solution," *J. Mater. Sci.*, **15**, 1765-1771 (1980).
13. K. Kamiya, T. Yoko and S. Sakka, "Preparation of Oxide Glass from Metal Alkoxides by the Sol-Gel Method," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(5), 345-351 (1984).