

Tetra Ethyl Ortho Silicate 의 수화 및 중합에 미치는 촉매의 영향

정형진 · 이 전국 · S. Sakka*

한국과학기술연구원 세라믹스부

*일본 교토대학교 화학연구소

(1989년 11월 27일 접수)

The Effects of Catalyst on the Hydrolysis and Polymerization of TEOS

Hyung Jin Jung, Jeon Kook Lee and S. Sakka*

Division of Ceramics, KIST

* Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Japan.

(Received November 27, 1989)

요 약

수화 축합된 졸의 고분자 형태 및 특성은 초기 수화촉진 및 응축을 통한 중합에 필요한 촉매의 종류에 영향을 받는다. 본 연구는 수화용 물과 촉매의 양을 고정시키고, 종류를 바꿀 때의 졸의 물성을 관찰하였다. 산성 촉매의 경우 졸 속의 고분자가 선형이며 spinnability 가 있고, 염기성 촉매의 경우 단단한 봉 형태로서 spinnability 가 없다. 산성 촉매의 경우 음이온의 종류에 따라 졸 속의 고분자 형태가 영향을 받는다. 주기율표의 같은 족에 속하는 F, Cl 음이온을 가진 산성 촉매의 경우 고분자 형태에 같은 영향을 준다.

ABSTRACT

The shape and characteristics of polymers in hydrolyzed and polymerized sol were affected by the types of catalysts. In our research, the contents of water and catalysts were constant and the types of catalyst were varied.

In the case of acid catalysts, polymers in sol were linear and spinnable. The shapes of polymer were affected by the types of anions in acid catalysts. In the case of catalyst having anions, F, Cl, in the same period, the effects were similar. But in the case of base catalysts polymers were rigid rod like and not spinnable.

1. 서 론

급속 알콕사이드의 수화 및 중합에 기초를 둔 졸겔법은 섬유, 분말, 박막 형성을 위한 새로운 기법으로 각광을 받고 있다. 형성된 겔의 미세구조 및 특성은 졸의 특성에 좌우되므로 이의 특성에 대한 기초 연구가 필요하다.

이와 관련하여 Mackenzie¹⁾는 산성 및 염기성 촉매의 촉매 기구에 대하여 구명하였다. Brinker²⁾는 염산 촉매의 경우 축합에 비해 낮은 수화 속도 및 작은 기공의 형성을 관찰하였고, 수산화 암모늄의 경우 반대 결과를 얻었다. Klein³⁾은 염산 촉매의 경우 수화를 촉진하고 축합을 방해하며, 수산화 암모늄의 경우 수화를 제한한다. 사카⁴⁾는

수화에 필요한 물의 양이 중요하며 주성분이 규소의 경우 물의 양에 따라, 겔로부터 제조된 최종 물질의 형태가 결정된다고 보고하였다. 이 경우, 반응에 필요한 촉매로 HCl과 NH₄OH를 사용하였으며, 다른 촉매에 대한 연구가 미흡하였다. 졸 속의 고분자 형태 및 특성은 초기 수화 촉진 및 중합에 필요한 촉매의 종류에 영향을 받을 수 있으므로, 본 연구는 물과 촉매의 양을 고정시키고, 촉매의 종류를 바꿀때 생성된 졸의 물성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 졸 제조

물과 촉매를 단위 Si(OC₂H₅)₄, TEOS에 대해 각각 2, 0.01몰씩 넣고, 나머지를 에탄올 용매로 전체 부피가 170 cc가 되도록 조합하였다. TEOS와 에탄올 용액을 교반하면서, 물, 촉매, 에탄올 용액을 그 위에 떨어뜨렸다. 졸 용액을 뚜껑을 덮지 않고, 40°C 건조로 속에서 수화 및 중합반응을 시켰다.

2.2. Tri Methyl Silylation(TMS)처리

측정 시간별로 물성을 관찰하기 위해, 진행 중인 수화, 중합반응을 정지시키고, 안정화 시키는 TMS 처리는, 다음과 같은 반응에 의한다. 수화·중합반응 중의 실리카 졸에 chloro trimethyl silane과 물을 넣으면, -OH기와 -OR기가 Si(CH₃)₃ (trimethyl silane)으로 치환되면서, 2몰의 HCl과 ROH가 생성된다. 이렇게 생성된 trimethylsilanol은 더 이상의 반응이 진행되지 않게 된다. 이 처리는 25°C에서 48시간 동안 교반 시킨 뒤, siloxane 상을 분리 한 후 수세한 다음 110°C 건조기에서 24시간 동안 건조 하였다⁶⁾.

2.3. 비중측정

TMS 처리된 고분자를 벤젠에 녹인 뒤, 용액 상태의 무게와 부피를 구하여, 전체 비중을 구한 뒤, 알고 있는 벤젠의 비중으로 부피, 원하는 고분자의 비중을 구한다.

2.4. Intrinsic viscosity 측정

농도 1에서 10g/dl, 온도 25°C에서 Ostwald 점도계를 사용하여 TMS 처리된 고분자의 상대 점도 η_{rel} 를 측정하고, 비점도 $\eta_{sp} (= \eta_{rel} - 1)$ 를 계산한다. η_{sp}/C 와 C를 plot하여 C=0축과 연장선이 만나는 곳이 intrinsic viscosity $[\eta]$ 이다⁶⁾

2.5. 분자량 측정

TMS 처리된 고분자의 벤젠 용액의 응고점 강하, ΔT_f

로부터 수 평균 분자량, \overline{M}_n 을 다음 식에서 구한다⁶⁾.

$$\overline{M}_n = K_f \cdot 1000 \cdot g / (G \cdot \Delta T_f) \dots\dots\dots (1)$$

여기서, g : TMS 처리된 고분자의 무게(g)

G : 벤젠의 무게(g)

K_f : 벤젠의 응고점 강하 상수, 5.12(°C)

2.6. 겔화 시간 및 spinnability 측정

용액이 겔이 되면 반복 운동하는 봉이 지지하는 원리를 이용한 gelation timer를 이용하여 겔화 시간을 측정하였다. 용액이 실처럼 갈게 늘어 나는 성질인 spinnability는 겔화 직전의 졸에 유리봉을 담갔다 들어 올려서 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

반응 시간 별 pH 값을 Fig.1에 나타내었다 불산과 초산 촉매의 경우 수화 촉합이 진행됨에 따라 pH가 증가하고, 다른 촉매의 경우, 대체적으로 감소하는 것을 알 수 있다.

겔화 시간에 대한 상대 시간 별 졸의 비중의 변화를 촉매 종류별로 관찰하면, Fig.2와 같다. 수화 촉합 반응이 진행함에 따른 졸의 비중의 증가 속도는 암모니아 촉매의 경우 제일 낮고, 염산의 경우 제일 빠르다. 반응 초기에 질산과 염산 촉매에 의한 졸의 비중변화 양상이 유사하다가 후기에 염산 촉매의 경우 급격히 증가하였다.

겔화 시간 기준 상대 시간 별 진점도의 변화를 Fig.3에 나타내었다. 촉매의 종류에 따른 진점도의 증가 속도는 유사하고, 반응 도중의 전반적인 진점도는 초산, 불산 촉매의 경우가 낮고, 암모니아 촉매의 경우가 크다. 그러나,

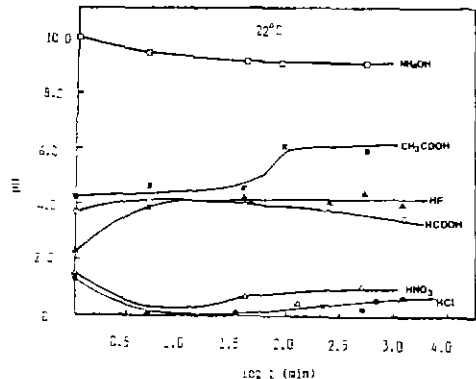


Fig.1. pH versus time for selected catalysts.

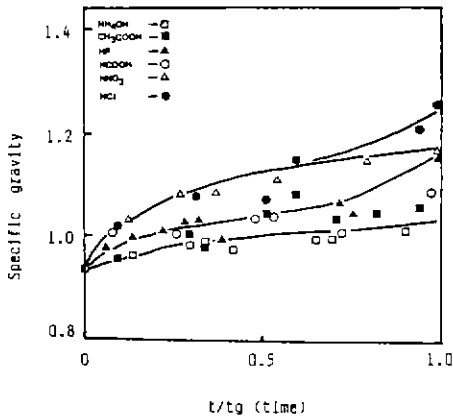


Fig. 2. Change of specific gravity of the trimethylsilylated alkoxide polymers with relative time(t/t_g , t_g is the gelling time) for $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ solution with different catalysts.

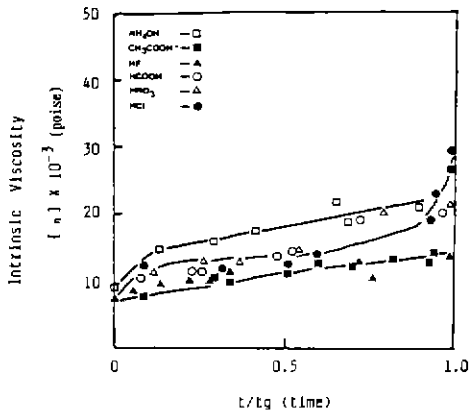


Fig. 3. Change of intrinsic viscosity with relative time (t/t_g , t_g is gelling time) for $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ solution with different catalysts.

후기에는 염산 촉매의 경우가 빠르게 커진다.

진점도와 비중의 변화를 상호 비교해 보면, 높은 비중 값을 나타내는 염산, 질산의 경우 진점도는 반응 초기에 암모니아 촉매의 경우 보다 낮다. 점도는 용액 내부 고분자의 서로 엉킴에 비례하므로, 비중이 높으면, 형상이 뭉쳐있어서 고분자 끼리 서로 엉키고, 이 동시에 서로 떨어는데 기인 해 점도 값이 낮다고 사료된다.

Fig. 4에 상대 시간에 따른 분자량의 변화를 사용 촉매 별로 관찰 하였다. 전반적인 절대 분자량은 수산화 암모늄 촉매의 경우가 낮고, 초기에는 불산이, 중기에는 질산,

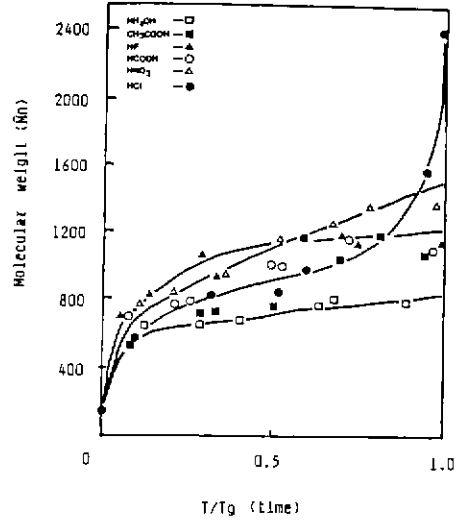


Fig. 4. Change of number average molecular weight, \bar{M}_n of the trimethylsilylated alkoxide polymers with relative time(t/t_g , t_g is the gelling time) for $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ solution with different catalysts.

말기에는 염산이 큰 값을 갖는다. 불산 촉매의 경우, 진점도의 값은 낮으나, 분자량이 큰 것으로 보아 고분자의 형태가 모세관을 잘 지나가는 형태로 추측된다.

다음과 같은 진점도와 분자량의 관계로부터 생성 고분자의 형태를 추측할 수 있다⁷⁾.

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_n^\alpha \dots \dots \dots (2)$$

여기서, K는 고분자 및 용매의 종류, 온도에 따른 상수이고, α 값은 0에서 2.0사이의 값이며, 이 값에 따라 다음과 같이 고분자의 형태를 추측한다

- $\alpha = 0$ 구형입자
- $\alpha = 0.5 - 1.0$ 유연한 사슬 모양이나 선형 고분자
- $\alpha = 1.0 - 2.0$ 단단한 봉형 고분자

상기한 해석 방법을 본실험 결과에 적용해서 해석하면 점도와 분자량 상관 관계식으로 부터 다음과 같이 설명할 수 있다. 촉매의 종류별 분자량-점도의 상관관계를 Fig. 5에 나타내었다. 포식산과 수산화 암모늄 촉매의 경우 (2)식의 α 값, 즉 그래프의 기울기가 1.3정도로 유사하고, 질산 촉매의 경우 $\alpha = 1.0584$ 로서 α 값으로 추측된 줄 속의 고분자의 형태는 단단한 봉형 고분자로 생각할 수 있다. 초산, 불산, 염산의 경우 $\alpha = 0.6$ 정도로서 α 값으로 추측하면, 고분자 줄의 형태는 사슬 모양이나 선형 고분자로

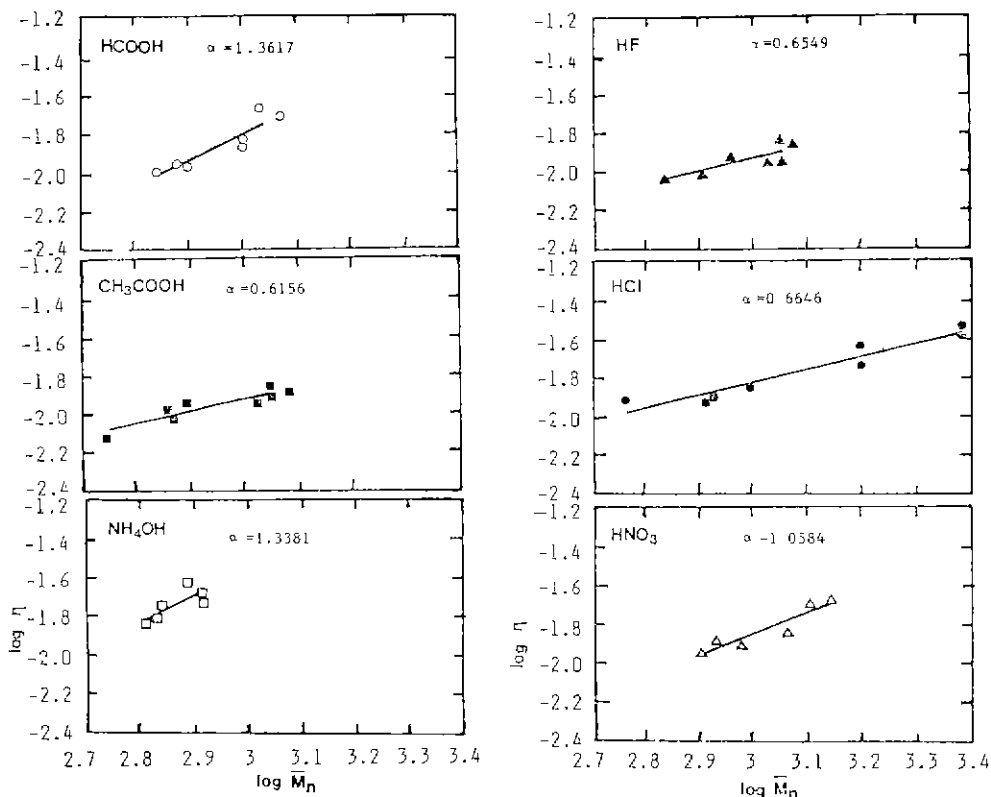


Fig. 5. Relation between \bar{M}_n and $[\eta]$ of the trimethylsilylated alkoxide polymers for $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ solution with different catalysts.

생각할 수 있다.

본 실험에 사용한 촉매들에 의한 용액 및 졸의 물성을 종합적으로 정리하면, Table 1과 같다. 겔화 시간은 초산의 경우 122시간 정도이고, 나머지 촉매의 경우 76에서 96 시간 정도이다. 겔화직전의 점도의 경우, 염산 촉매의 경우 0.037poise로 가장 높고, 질산, 포믹산, 수산화 암모늄의 경우 0.02poise 정도, 불산, 초산의 경우 0.01poise 정도이다. 겔화 직전의 분자량의 경우, 염산 촉매일 때 2800 정도로 가장 높고, 질산, 불산, 포탁산, 초산 촉매일 때 1080에서 1400정도이고, 염기성인 수산화 암모늄의 경우 제일 작은 823정도이다. 산성 촉매의 경우 모든 spinnability가 있고 염기성은 없었다.

Table 1을 종합적으로 분석 하면, 산성 촉매의 경우, 불산의 경우 겔화 시간이 가장 빠르다. 초기 pH를 비교 하면 불산이 2.3으로 3번째이다. 이로서 산성 촉매의 경우 수소 이온 농도와 촉매 중 음이온의 종류의 영향이 부

Table 1. Properties of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ Solutions and the Trimethylsilylated Alkoxide Polymers for Different Catalysts.

Catalyst	HCl	HNO ₃	HF	HCO OH	CH ₃ C OOH	NH ₄ OH
Time for Gelling (hr.)	96	85	76	78	122	85
Initial pH of Solution	1.3	1.5	2.3	3.6	4.2	10.0
Intrinsic Viscosity Just Before Gelling (poise)	0.037	0.021	0.015	0.021	0.014	0.021
Molecular Weight Just Before Gelling	2800	1400	1150	1085	1115	823
α	0.665	1.058	0.655	1.362	0.616	1.338
Spinnability	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	No
Shape of Polymer	Linear	Linear	Linear	Linear	Linear	Linear

합적으로 작용됨을 알 수 있다. 형성된 고분자 졸의 형태를 비교하면, 주기율표의 같은 족인 F, Cl를 음이온으로 가진 HCl, HF 촉매를 사용한 졸의 경우, 초기 pH 값은 1.3, 2.3으로 각각 다르지만, 고분자 졸의 형태를 나타내는 α 값이 0.665와 0.655로 거의 비슷함을 알 수 있다.

4. 결 론

- 1) 산성 촉매에 의해 고분자졸이 선형으로 형성되고, 졸이 spinnability를 가진다.
- 2) 염기성 촉매에 의해 형성된 졸 속의 고분자 형태는 단단한 봉 형태이고, 졸의 spinnability가 없다.
- 3) 산성 촉매의 경우, 초기 pH와 음이온의 종류에 따라 고분자 졸의 형태 및 겔화 시간이 변한다.
- 4) F, Cl 음이온으로 구성된 산성 촉매의 경우 졸 속의 고분자 형태에 유사한 영향을 준다.

REFERENCES

1. E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, "Sol Gel Processing of Silica, II. The Role of Catalyst", *J. Non Cryst. Sol.*, **87**, 185 (1986).
2. C.J. Brinker, et. al., "Sol Gel Transition in Simple Silicates", *J. Non Cryst. Sol.*, **48**, 47 (1982).
3. L.C. Klein, *J. Non Cryst. Sol.* **38/39**, 45 (1980).
4. S. Sakka and K. Kamiya, "Glasses from Metal Alcoholatees", *J. Non Cryst. Solid*, **42**, 403-422 (1980).
5. B.R. Currell, H.G. Midgley and M.A. Seaborne, "Trimethylsilylation of Inorganic Silicates", *J. Chem. Soc. Dalton*, **490** (1972).
6. S. Sakka, "Low Temperature Preparation of Oxide Glasses and Ceramics from Metal Alkoxide Solutions", *Bull, Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **61**, No. 5-6, (1983).
7. Y. Abe and T. Misono, *J. Polymer Sci. Polym. Chem.*, **21**, 41 (1983).