

## TEOS의 부분가수분해에 의한 실리카 졸의 합성과 유리섬유 제조

양 현 수 · 권 오 현\* · 이재 도\*\* · 노 재 성 · 김 영 호

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, \*충남대학교 대학원 공업화학과

\*\*한국화학연구소 무기재료연구부

(1995년 5월 11일 접수, 1996년 9월 3일 채택)

### Preparation of Silica Sol by Partial Hydrolysis of TEOS and High Purity Silica Glass Fiber

Hyun S. Yang, Oh H. Kwon\*, Jae D. Lee\*\*, Jae S. Rho, and Young H. Kim

Dept. of Fine Chemicals Eng. & Chem., Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea

\*Dept. of Industrial Chemistry, Graduate School, Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea

\*\*Inorganic Materials Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-343, Korea

(Received May 11, 1995, Accepted September 3, 1996)

**요 약 :** 본 연구는  $[H_2O]/[TEOS]=1.7$ 에서 산촉매를 첨가한 부분가수분해를 행하여 졸을 합성하였다. 최적의 방사성을 갖는 졸을 결정하기 위하여 부분가수분해에 의하여 합성된 졸을 trimethylsilylation하여 안정화시킨 후에 반응시간에 따르는 분자량과 점도의 변화를 관찰하였다. 최적조건하에서 제조된 졸용액에서 용매를 제거한 후 겔섬유를 제조하였고 이를  $1,000^\circ C$ 에서 열처리하여 실리카섬유를 제조하였다. 제조된 섬유는 단면적이 원형이며 인장강도는  $83 \pm 20 kg/mm^2$ 이었고, 순도는 약 99.997%이었다.

**Abstract:** At the ratio  $[H_2O]/[TEOS]=1.7$ , the silica sol was synthesized by partial hydrolysis in the presence of acid catalyst. After stabilizing the silica sol by trimethylsilylation, the molecular weight and viscosity of the sol obtained at various reaction times were examined to determine a best spinnability of the sol. Gel fibers were prepared from the sol solution after removing solvent in the solution, and the gel fibers were heated at  $1,000^\circ C$ . The prepared silica fibers were in the shape of circular cross-section and their tensile strength and  $SiO_2$  purity were  $83 \pm 20 kg/mm^2$  and about 99.997%, respectively.

#### 1. 서 론

전통적으로 유리섬유 및 세라믹섬유는 용융법에 의존하여 왔다. 용융법의 특징은 고온의 용융체를 미세관을 통하여 압출과 인발에 의해 제조하기 때문에 고온의 균일한 용융물로의 원료물질 전환이 필요하다. 따라서 높은 용융온도가 요구되어지거나 액상에서 혼

합되지 않는 조성을 갖는 섬유, 혹은 결정화 조절을 할 수 없는 비정질 및 유리섬유의 경우 용융물로부터 섬유 제조가 어렵다.

그러나 졸-겔법[1, 2]은 상온근처에서 겔용액으로부터 섬유를 만든 후 열분해에 의해서 고순도의 유리섬유 및 세라믹 섬유로 전환이 가능하기 때문에 종전의 용융법의 결점을 해결할 수 있다. 금속알콕사이드

를 졸-겔법으로 섬유화시키려면 pH 7 이하의 금속염 수용액을 적당한 방법에 의해 농축시킨 다음 대기중에서 밀폐된 상태로 숙성시키면서 고분자화를 유도하여 섬유화에 필요한 점성을 갖는 졸을 제조하여야 한다. 이를 적당한 방법으로 섬유화한 후 대기중에서 밀폐상태로 겔화시킨 다음 열분해하여 유리섬유화하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다.

Sakka [3]는 금속알콕사이드의 가수분해조건, 특히 출발물질에서의 알콕사이드에 대한 수분의 양에 따라 섬유를 제조하는데 적당한 졸용액을 만들어 그 특성을 조사하였다. 이들은 분산매인 용매하에서  $[H_2O]/[TEOS]=2.0$ (이하  $R=2.0$ 이라 약함)인 경우에 산 촉매를 첨가하여 pH 7 이하에서 가수분해를 행하고 가수분해와 축중합반응 도중에 방사가 가능한 용액을 얻어서 적당한 방법에 의해 농축시킨 다음 대기중에서 20~25°C의 온도로 밀폐된 상태로 숙성시키면서 고분자화를 유도하여 섬유화에 필요한 점성을 갖는 졸을 제조하였다[4]. 그리고 이 졸에서 유리봉을 이용하여 섬유를 인발한 다음 밀폐된 상태에서 겔화하여 유리섬유의 전구체인 겔섬유를 얻었으며 이 섬유를 1,000°C 이하에서 열분해하여 유리섬유를 얻었다. 그러나 이들의 경우 과량의 물로 인해 가수분해가 많이 일어나서 방사가 가능한 시점에서 가지형태의 졸이 급격히 가교결합을 형성함으로써 단시간내에 급격한 점도 증가가 이루어졌는데 이와 같은 급격한 점도의 증가는 반응시간 조절을 어렵게 하고 장시간 섬유를 인발할 수 없게 하였다.

Kamiya 등[5, 6]은 반응시간과  $[H_2O]/[TEOS]$  비가 TEOS 졸용액의 점도에 미치는 기초연구에서 반응온도가 80°C이고  $R=2.0$ 일 때는 급격한 겔화가 일어나지만  $R=1.7$ 일 때는 급격한 겔화현상이 없이 점도가 천천히 증가한다고 보고하였다. 또한 저자들은 방사 가능한 TEOS 졸용액의 고분자 구조는 선형이거나 사다리형이라고 제안하였으며 섬유의 부스러짐이 적은 사다리형의 경우 가수분해율은 1.666이라고 보고하였다. 그러나 이들은 TEOS 졸용액의 유변학적 기초연구에 그쳤으며 섬유화에 관한 실험은 수행하지 않았다. 현재까지  $[H_2O]/[TEOS]=1.7$ 에서의 TEOS졸의 방사화에 관한 연구결과는 보고되지 않고 있다.

본 연구는 상온에서 장시간 동안 섬유 인발이 가능한 적절한 점도의 TEOS의 졸용액을 얻기 위하여  $[H_2O]/[TEOS]=1.7$ (이하  $R=1.7$ 이라 약함)에서 산

촉매를 첨가하고 부분가수분해를 행하여 졸을 합성하였다. 최적의 방사성을 갖는 졸을 결정하기 위하여 부분가수분해를 통하여 합성된 졸을 TMS화로 안정화시킨 후에 반응시간에 따르는 분자량과 점도의 변화를 관찰하였다. 최적조건하에서 제조된 졸용액에서 용매를 제거한 후 겔섬유를 제조하였고 이를 1,000°C에서 열처리하여 유리섬유를 제조하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 실험에서 사용한 모노머는 tetraethylorthosilicate(이하 TEOS라 약함)이며 Janssen사 제품으로서 GC 분석용 시약이므로 정제없이 사용하였다. 분산매로는 에탄올, 촉매로는 염산을 사용하였는데 이들 또한 Janssen사의 GC 분석용 시약으로 정제없이 사용하였고 가수분해를 위한 물은 3차 탈이온 증류수를 사용하였다.

졸용액의 안정화시 사용한 trimethylchlorosilane(이하 TMCS라 약함)은 99.9%의 Janssen사 제품을 사용하였고 이소프로판올, 1-프로판올 그리고 분자량 측정시 사용한 THF와 점도측정시 사용한 벤젠은 Aldrich사의 99.9%급 시약을 사용하였다.

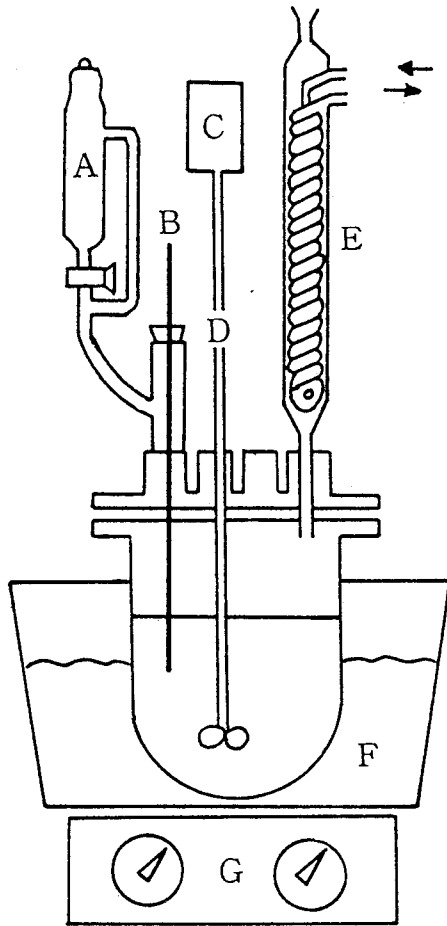
### 2.2. 실험

#### 2.2.1. TEOS 졸용액의 제조

실험은 Table 1에 나타난 조건에 따라 Fig. 1의 합성장치를 이용하였다. 에탄올 20ml에 TEOS와 염산 0.09ml를 가하고 강하게 교반하면서 졸을 혼합시켰다. 여기에 증류수를 적하할대기를 이용하여 약 30분 동안 천천히 적하하고 반응온도를 80°C로 유지하

Table 1. Compositions of the Starting Solution for TEOS Sol

No.	TEOS (M)	H <sub>2</sub> O (M)	HCl (M)	EtOH (ml)	Temp. (°C)	Time (hr.)
T-1	0.3	0.51	0.003	20	80	1
T-2	0.3	0.51	0.003	20	80	2
T-3	0.3	0.51	0.003	20	80	3
T-4	0.3	0.51	0.003	20	80	4
T-5	0.3	0.51	0.003	20	80	5
T-6	0.3	0.51	0.003	20	80	6
T-7	0.3	0.51	0.003	20	80	7



A : Dropping funnel      E : Reflux condenser  
 B : Thermometer        F : Water bath  
 C : Motor                 G : Heater  
 D : Stirrer

Fig. 1. Apparatus for synthesis of  $\text{SiO}_2$  sol.

여 각각의 시간 동안 Yoldas[7]의 방법에 따라 가수분해-축중합반응을 시켰다. 반응이 끝난 후 반응생성물을 실온으로 냉각시키고 회전증발기를 이용하여 20 torr,  $60^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 용매를 제거하여 졸용액을 얻었다. 이 졸용액을 대기중에서 밀폐된 상태로  $20\sim 25^\circ\text{C}$ 에서 숙성시킴으로써 서서히 고분자화를 유도하여 섬유화에 필요한 점도를 갖는 졸용액을 제조하였다. 그 제조공정을 Fig. 2에 나타내었다.

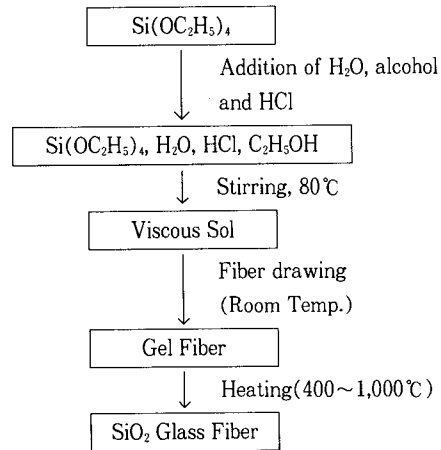


Fig. 2. Preparation of  $\text{SiO}_2$  sol by sol-gel process.

### 2.2.2. 알콕사이드용액의 TMS(trimethylsilylation)화

섬유화에 필요한 점도를 갖게 된 졸용액이 겔화하기 전 약 10ml의 시료를 채취하여 수평균분자량 [Mn]과 진성점도[ $\eta$ ]를 측정하기 위하여 알콕사이드용액을 TMS화한다[8]. 가수분해도중 알콕사이드 용액중에 생성하는 고분자는 화학적으로 활성인 미반응의  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 기나  $-\text{OH}$ 기가 존재하며[9] 이들 기는 분자량 측정 또는 점도의 측정중 계속해서 중합하는 경향이 있어 TMCS를 사용하여  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 기나  $-\text{OH}$ 기를 trimethylsilyl기[ $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ]로 교환하여 용액의 안정화를 행하는데, 먼저 hexamethyldisiloxane(이하 HMDS라 약함)을 합성하여 HMDS와 염산의 혼합용액을 만든 후 여기에 채취한 10ml의 졸용액을 첨가하여 반응시킨 후 정제과정을 거쳐 안정화된 용해성 실록산 고분자를 얻는다.

#### 2.2.2.1. HMDS 용액 합성

Fig. 1과 같은 환류기가 부착된 3구 반응기에 이소프로판올 46ml에 TMCS 76ml를 혼합하여 강하게 교반하면서 온도를  $30^\circ\text{C}$ 로 유지한다. 여기에 11ml의 물을 적하용 깔대기를 이용하여 약 30분 동안 천천히 적하하고 2시간 동안 반응시켜서 HMDS와 염산의 혼합용액을 얻었으며 이를 상분리하여 순수한 HMDS를 얻는다.

#### 2.2.2.2. TMS(trimethylsilylation)화

Fig. 3에서 보는 바와 같이 HMDS 용액에 알콕사이드용액으로부터 채취한 졸용액 10ml를 첨가하여 2

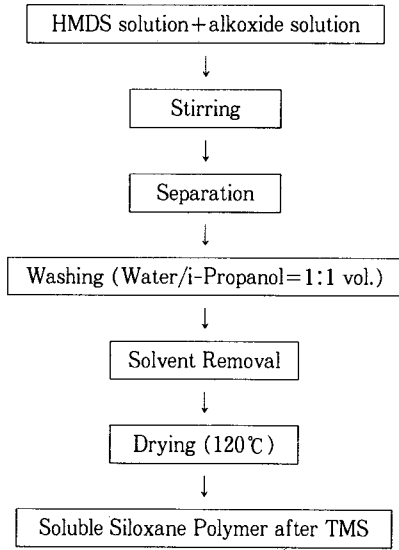


Fig. 3. Preparation of TMS soluble alkoxyde polymer.

일간 교반을 행한 후 분액로드에서 2층으로 상분리시켜 상층부의 TMS화한 알콕사이드중합체 용액을 체적비 1:1의 물과 프로필알코올의 혼합용액으로 세정하고 회전증발기에서 10 torr, 60°C에서 용매를 증발시킨 다음 120°C의 진공건조기에서 2일간 건조시켜 미반응의 HMDS를 증발시켜 안정화된 용해성 실록산 고분자를 얻는다.

### 2.2.3. 겔섬유의 제조

제조된 졸용액을 적당한 방법으로 농축시킨 다음 대기중에서 밀폐된 상태로 숙성시키면서 고분자화를 유도하여 섬유화에 필요한 점도를 갖게 된 졸을 방사기를 이용하여 섬유를 방사하면 공기중에서 쉽게 겔화 및 건조가 이루어져 섬유가 형성된다. 방사기는 노즐구멍이 한 개인 것을 사용하였으며 상온에서 질소압을 2 bar 정도로 하여 유리섬유의 전구체인 겔섬유를 얻었다.

### 2.2.4. 겔섬유의 열분해

열처리 온도에 따른 유리섬유로의 전환과 섬유의 미세구조를 알아보기 위하여 Fig. 4의 승온절차에 따라 1,000°C까지 단계적인 열처리실험을 행하였다. 이때 열처리 온도는 400, 600, 800, 1,000°C였으며 공기를 0.2 l/min의 유속으로 흘려보내고 승온속도를 2

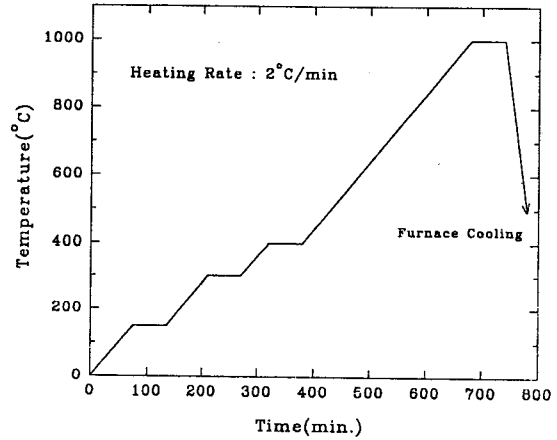


Fig. 4. Heat treatment schedule for SiO<sub>2</sub> gel fiber to glass fiber.

°C/min으로 하여 1시간 동안 단계적인 열처리를 행하였다. 150°C에서의 유지시간은 겔섬유의 표면에 물리적으로 흡착되어 있는 수분과 알코올을 탈착, 증발시켜 제거하기 위한 것이고 300°C에서의 유지시간은 겔섬유에 잔류하는 에톡시기를 탄화시켜 제거하기 위한 것이며 400°C에서의 유지시간은 겔섬유 내에 잔류하는 탄소를 연소시켜 제거하기 위함이다. 또한 800°C에서의 유지시간은 겔섬유 내의 기공제거와 섬유의 구조강화를 위한 것이다.

## 2.3. 분석 및 시험

### 2.3.1. 점도의 측정

TMS화하여 안정화된 용해성 실록산 고분자의 농도(C)가 0.1~0.4g/dl를 함유한 벤젠용액의 점도를 Ostwald 점도계를 사용하여 25°C에서 측정하였다. 먼저 용매의 흐름시간( $T_0$ )을 5회 이상 측정하여 평균값을 구하고, 용매 1dl당 0.1g, 0.2g, 0.3g, 0.4g씩을 녹여서 용액을 만든 다음 각 용액의 흐름시간( $T$ )을 5회 이상 측정하여 평균값을 구하였다. 이 값으로부터 상대점도(relative viscosity,  $\eta_{rel} = T/T_0$ )를 구하고, 상대점도로부터 비점도(specific viscosity,  $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ )를 구하여 환원점도(reduced viscosity,  $\eta_{sp}/C$ )로 환산하여 환원점도를 고분자의 농도에 대하여 그래프화하여 얻어진 직선을 농도(C)를 zero로 외삽하여 진성점도( $\eta$ )를 구하였다.

### 2.3.2. 분자량 측정

TMS화한 안정화된 용해성 실록산 중합체의 시간

에 따른 분자량 변화를 알아보기 위하여 UV detector가 부착된 Waters Model 150 GPC를 이용하여 분석하였다. 이때 용매로는 THF를 사용하였으며 pump의 유속을 1.0ml/min.으로 하고 시료의 농도를 1mg/100ml THF되게 제조하고 Attanulator를 8로 하여 polystyrene 표준물질로 검정곡선을 작성한 후  $\mu$ -styrigel column( $10^5$ - $10^4$ - $10^3$ -500-100Å)에 micro syringe로 50 $\mu$ 를 주입하여 시료의 분자량을 측정하였다.

### 2.3.3. 적외선 분광분석(FT-IR)

상온에서 방사한 겔섬유의 구조확인 및 열분해에 따른 구조변화를 확인하기 위하여 Perkin Elmer Co. FT-IR Model 1750 Spectrometer를 사용하여 KBr의 배합비를 200대 1의 비율로 혼합하고 Nujol의 경우 KBr pellet법의 비와 동일하게 혼합하여 mull을 제조한 다음 파장범위 4000 $\text{cm}^{-1}$ -400 $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 32 scan하고 resolution을 4로 하여 분석하였다.

### 2.3.4. TG-DTA

유리섬유의 전구체인 겔섬유의 열분해 특성을 알아보기 위하여 TG-DTA(General V4.1C DuPont 2100)를 이용하여 공기하에서 10 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 1,000 $^{\circ}$ C까지 열분석을 행하였다.

### 2.3.5. X선 회절분석(XRD)

겔섬유를 열분해하여 얻은 실리카 유리섬유의 결정 상태를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(Rigaku D/Max IIIB, Japan)를 사용하여 분석하였으며, 이때 target는 Cu를 사용하였고 filter는 Ni를 사용하였다. 이때 발생하는 단색광은 CuK $\alpha$ 로 파장은 1.54Å이다. 주사속도는 4 $^{\circ}$ /min의 속도로 회전하였고 2 $\theta$ 는 10 $^{\circ}$ 와 70 $^{\circ}$  사이를 측정하였다.

### 2.3.6. 주사전자현미경(SEM)

겔섬유를 열분해하여 얻은 유리섬유의 파단면과 표면의 조직관찰을 위하여 JEOL JSM-840 전자현미경을 사용하였고 가속전압을 20 혹은 25kV로 하여 Au를 증착시켜서 관찰하였다.

### 2.3.7. 플라즈마분광분석(PES)

유리섬유의 순도를 결정하기 위하여 섬유 내의 불순물의 양을 측정하였다. 측정은 1,000 $^{\circ}$ C에서 1시간 동

안 열처리한 시료를 불산에서 기상분해 후 염산에서 추출한 용액을 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP/AES)를 이용하여 플라즈마 발광 및 원자흡광법에 의해서 RF power 1.2KW, RF frequency 27.12MHz로 하여 분석하였다.

### 2.3.8. 고온형열기계분석(TMA)

섬유의 열팽창율과 열수축율을 알아보기 위하여 고온형열기계분석계를 이용하여 분석하였다. 시료는 길이 15mm, 하중 15g이었고 승온속도는 10 $^{\circ}$ C/min으로 1,000 $^{\circ}$ C까지 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 섬유의 방사성

고분자의 점도변화는 섬유의 인발시 매우 중요하며 일반적으로 방사가 가능한 졸의 점도는 10~100 poise이다. Fig. 5에 의하면 R=2.0인 경우에는 180 min 정도 반응시켰을 때 점도가 10 poise가 되어 방사성이 나타나지만 이후 짧은 시간내에 점도변화가 급속도로 증가해 망상구조로 되어 방사가 불가능하게 된다. 그러나 R=1.7인 경우에는 반응시간에 따라 점도가 증가하다가 반응시간이 320 min 정도 경과되었을 때 점도가 10 poise가 되어 방사가 가능하게 되었고 10 poise에 도달한 후에는 점도증가율이 감소함으로써 졸의 겔화없이 장기간 섬유를 인발할 수 있었다. 점도증가율이 갑자기 감소하는 이유는 위와 같은 현상을 고려해서 물의 양을 소량 첨가함으로써 가수분해율을 조절할 수 있었기 때문인 것으로 사료된다.

한편 고분자의 분자량 변화는 고분자의 물성 특히 섬유화시 열안정성에 영향을 준다. 따라서 본 연구에서도 합성한 실리카졸의 분자량을 GPC를 이용하여 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었고 6시간 합성하였을 때의 분자량 분포곡선을 Fig. 7에 대표적으로 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 졸의 분자량은 시간에 따라 단계적으로 증가하였고 방사가 가능한 시점에서의 졸의 Mn과 Mw는 4,630과 6,960이었고 Mw/Mn은 1.5였다.

또한 Figs. 5, 6을 고려해 볼 때 위의 조건을 모두 만족시킬 수 있는 T-6 졸용액만이 방사가 가능하여 겔섬유를 인발할 수 있었다.

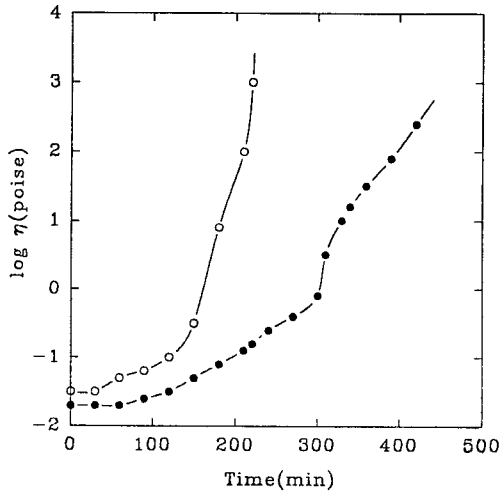


Fig. 5. Change of viscosity of TMS polymers with reaction time at 80°C.

○ :  $[H_2O]/[TEOS]=2.0$   
● :  $[H_2O]/[TEOS]=1.7$

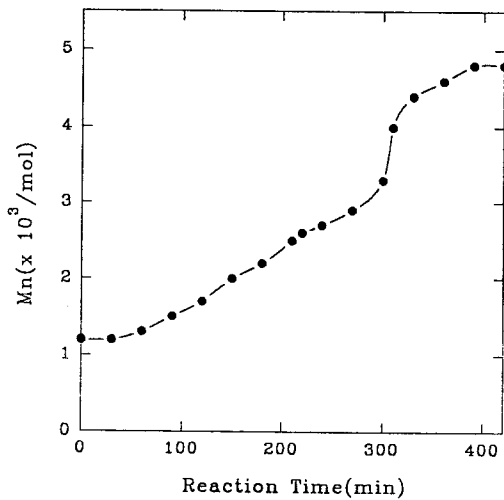


Fig. 6. Change of Mn of trimethylsilylated polymers with reaction time at 80°C.

### 3. 2. 섬유의 내산화성

겔섬유의 열분해 조건을 설정하기 위하여 열분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. DTA 곡선에서는 100~150°C 사이에서 겔섬유의 표면에 물리적으로 흡착되어 있는 수분과 알코올의 탈착, 증발에 기인하는 흡열피크가 나타나고 있으며, 200~300°C 사이에서는 겔섬유 내에 잔류하는 에톡시기의 탄

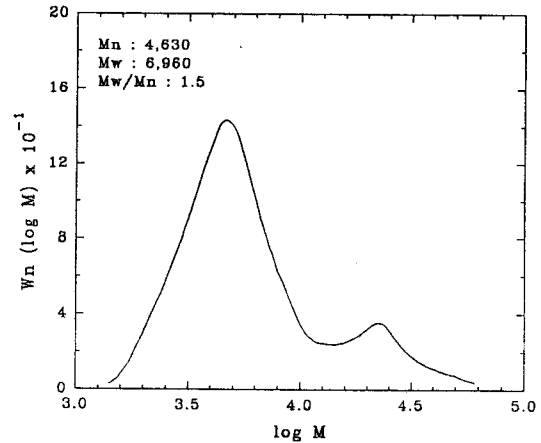


Fig. 7. Molecular weight distribution of  $SiO_2$  sol.

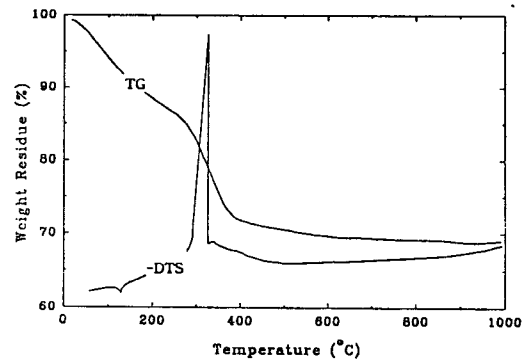


Fig. 8. TG-DTS curve of  $SiO_2$  gel fiber.

화에 기인하는 흡열피크가 나타나고 있다. 또한 275~400°C 사이에서는 겔섬유 내에 잔류하는 탄소의 연소에 의한 발열피크가 나타나고 있으나 이 온도 이상에서는 유기물의 산화에 의한 발열피크가 나타나지 않으므로 섬유 내에는 미반응 유기물이 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다.

TGA 곡선에서는 약 50°C에서 겔섬유의 표면에 물리적으로 흡착되어 있는 알코올의 증발에 기인하는 최초 중량감소가 나타나기 시작해서 110°C에 도달하면 표면에 흡착되어 있는 물의 증발에 기인하는 2차적 중량감소가 나타난다. 275~320°C 사이에서는 탄소의 연소에 의한 현저한 중량감소를 보여서 320°C에서는 약 26%의 중량감소를 보였으며, 이 온도 이상에서도 축합반응에 의한 물의 제거에 기인하는 지속적인 감량변화가 나타나서 1,000°C에서는 32%의 중량감소를 보였다.

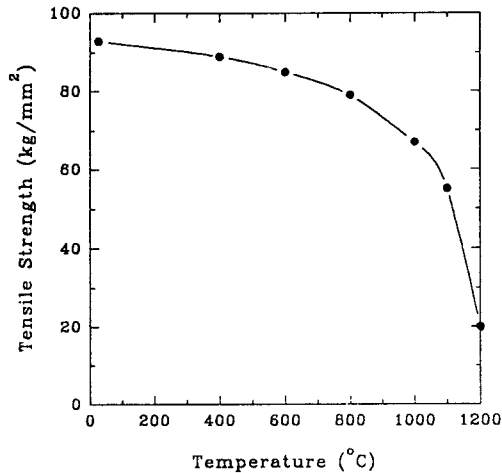


Fig. 9. Change of tensile strength of gel fiber with heat treatment at various temperatures.

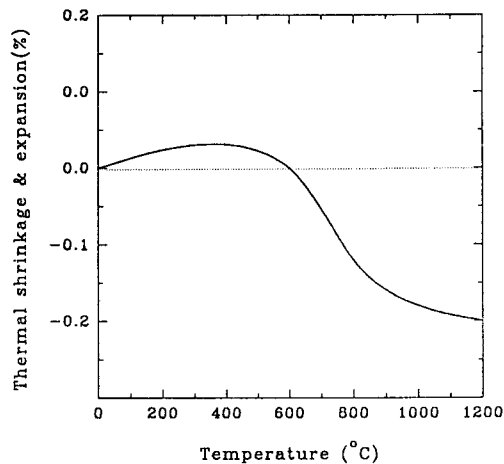


Fig. 10. Change of thermal expansion/shrinkage of gel fiber by TMA analysis.

### 3.3. 섬유의 내열성

섬유를 소정의 온도에서 2시간 동안 열처리한 후 추출해서 그의 실온인장강도를 측정된 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 섬유의 인장강도는  $83 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$ 이었고 1,100°C까지 서서히 감소하다가 이후부터는 급격히 감소하였는데 이것은 겔섬유를 1,000°C 근처에서 가열 및 소결처리를 하였기 때문에 고온 영역까지 충분히 안정한 구조를 유지하는 것으로 사료되었다.

한편 열팽창율은  $5.86 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이었고 섬유의 열처리시 600°C까지는 가열에 의한 섬유의 팽창이 일

Table 2. Impurities in the Glass Fiber

Metal element	Unit(ppm)
Na	6.60
K	1.40
Mg	0.46
Ca	2.73
Al	5.70
Cr	3.40
Fe	7.80
Ni	0.32

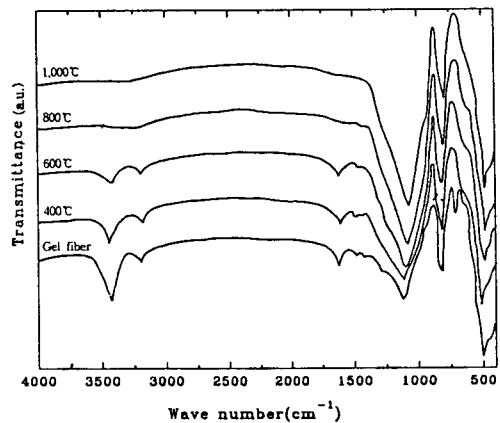


Fig. 11. IR spectra of heat-treated gel fibers at various temperatures.

어나며 600°C~1,000°C에서 수축이 크게 일어나고 그 이후는 수축이 거의 없는 것으로 나타났으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

### 3.4. 섬유의 순도

1,000°C에서 열처리한 유리섬유의 순도를 결정하기 위해서 측정된 불순물의 종류 및 양을 Table 2에 나타내었다. 유리섬유의 순도는 약 99.997%이었으며 방사 후 소성공정중의 반응용기로부터의 불순물 함량은 적었고 오염의 원인으로는 시약중의 불순물과 반응조작중에 생성되는 것이 많았다.

### 3.5. 적외선 분광분석(FT-IR)

Fig. 11은 열처리 온도에 따른 겔섬유의 IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 3,420, 1,630 및 960 $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대는 섬유 내의 OH기에 의한 것으로 열처리 온도가 증가함에 따라 OH기의 제거에 의해 흡수대의 세

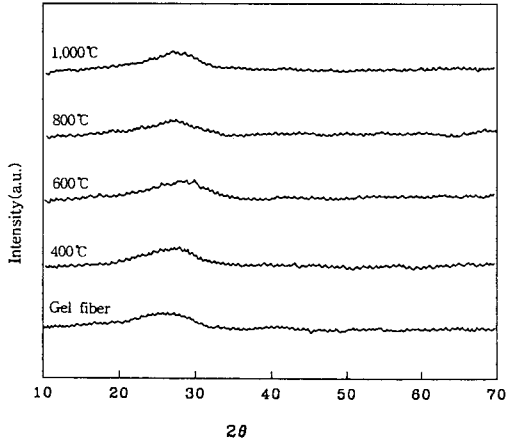


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of  $\text{SiO}_2$  fibers heat-treated at various temperatures.

기가 감소하였으나, Si-O-Si 결합에 의한 1,080, 800 및  $460\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대는 온도가 증가함에 따라 섬유 내의  $\text{SiO}_2$  생성량이 증가하여 이들 흡수대의 세기가 점점 증가하였다.

### 3. 6. X선 회절분석(XRD)

겔섬유의 열처리 온도에 따른 XRD 분석결과를 Fig. 12에 나타내었다. XRD 분석결과 400, 600, 800, 1,000°C로 열처리한 섬유는 모두 비정질 상태를 나타냈다.

### 3. 7. 섬유의 미세구조

Fig. 13은 겔섬유를 1,000°C에서 열분해하여 얻은 유리섬유의 SEM 사진을 보이고 있으며 섬유의 단면은 원형으로 나타났다. 물의 양이 충분한  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]=2.0$ 인 경우와 같이 겔화시간까지의 시간이 짧고 체적변화가 적은 겔용액에서 방사한 섬유의 단면은 원형에 가깝다[3]. 그러나 물의 양이 이보다 적은 경우의 섬유의 단면은 타원형태를 취할 수 있는데 타원형이 나오는 이유는 졸용액이 겔섬유화되는 시점에서 섬유의 표면으로부터 휘발하는 알코올의 양이 내부로부터 표면에 확산하는 양보다 많기 때문에 먼저 표면층이 고화해서 껍질을 쓴 상태가 되어 내부의 용매증발이 용이하지 않기 때문이다.

그러나 본 섬유의 경우 물의 양이 적음에도 불구하고 원형의 섬유를 얻을 수 있는데 이는 섬유를 방사하기 전에 졸용액에서 진공회전증발기를 이용하여 용

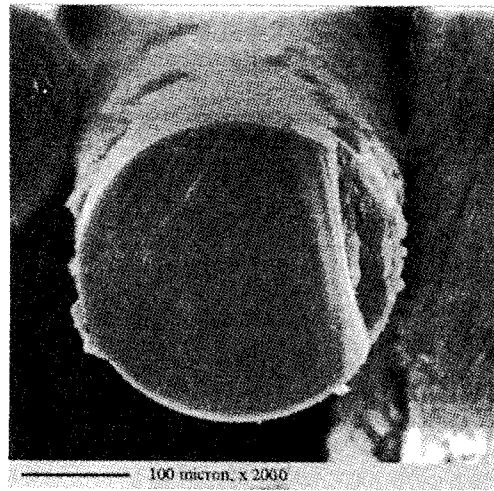
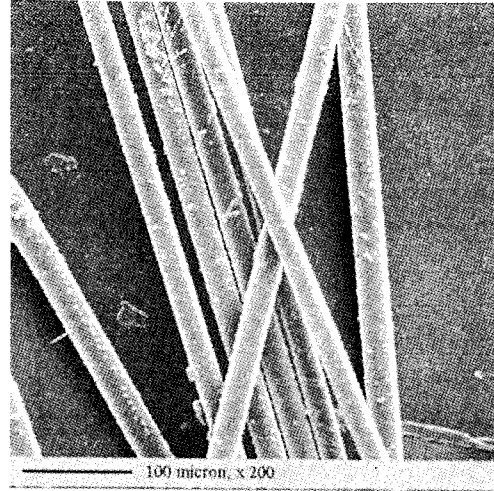


Fig. 13. SEM of  $\text{SiO}_2$  glass fiber.

매를 제거한 후 섬유를 방사하였기 때문에 표면으로부터 휘발하는 알코올의 양보다 내부로부터 표면에 확산되는 양이 많아 섬유표면이 고화해서 껍질을 쓴 상태가 되기 전에 용매 증발이 쉽게 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

1. 합성한 졸의 점도변화는 반응시간에 따라 점도가 증가하다가 반응시간이 320 min 정도 경과되었을 때 점도가 10 poise가 되어 방사가 가능하게 되었고



10 poise에 도달한 후에는 점도증가율이 감소함으로써 졸의 겔화없이 장기간 섬유를 인발할 수 있었다. 점도증가율이 갑자기 감소하는 이유는 위와 같은 현상을 고려해서 물의 양을 소량 첨가함으로써 가수분해를 조절할 수 있었기 때문인 것으로 사료된다.

2. 열처리한 섬유의 인장강도는  $83 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$ 이었고 1,100°C까지 서서히 감소하였으며 고온 영역까지 충분히 안정한 구조를 유지하는 것으로 사료된다.

3. 1,000°C에서 열처리한 유리섬유의 순도는 약 99.997%이었으며 방사 후 소성과정중의 반응용기로부터의 불순물 함량은 적었고 오염의 원인으로는 시약중의 불순물과 반응조작중에 생성되는 것이 많았다.

4. 본 섬유의 경우 물의 양이 적음에도 불구하고 원형의 섬유를 얻을 수 있었는데 이는 섬유를 방사하기 전에 용액에서 진공회전증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 섬유를 방사하였기 때문에 표면으로부터 휘발하는 알코올의 양보다 내부로부터 표면에 확산되는 양이 많아 섬유표면이 고화해서 껍질을 쓴 상태가 되기 전에 용매 증발이 쉽게 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다.

## 감 사

본 연구는 학술진흥재단의 대학부설연구소 학술연구조성지원비(과제번호:E5203)로 이루어진 것으로

이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. 作花濟夫, “ゾルーゲル法の科學:機能性ガラスおよびセラミックスの低温合成”, 54, アグネ承風社, 東京(1992).
2. C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, 1, E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware(1989).
3. S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31(1982).
4. H. Kozuka, H. Kuroki, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 226(1988).
5. S. Sakka, K. Kamiya, and T. Kato, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 555(1982).
6. K. Kamiya, Y. Iwamoto, T. Yoko, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 195(1988).
7. D. Y. Shin and S. M. Han, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**, 220(1994).
8. B. E. Yoldas, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 286-290(1975).
9. S. Sakka, Y. Tanaka, and T. Kokubo, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 24(1986).