

졸-겔공정의 변수조절을 통해 제조된 유기-무기복합체 (PDMS/SiO₂)의 미세구조와 특성

은 회 태 · 황 진 명
인하대학교 재료공학부

Microstructure and Properties of Organic-Inorganic Hybrids(PDMS/SiO₂) Through Variations in Sol-Gel Processing

Hee-Tai Eun and Chün-Myung Whang
Materials Science and Eng., Inha University, Incheon, 402-751, Korea

(2000년 10월 13일 받음, 2000년 12월 11일 최종수정본 받음)

초 록 졸-겔공정을 이용하여 SiO₂ 및 TEOS에 유기 고분자로서 PDMS가 도입된 PDMS/SiO₂ xerogel을 제조하고 촉매로서 HCl과 NH₄OH를 이용한 2 step acid/base catalyzed 공정에 의해 SiO₂ 및 PDMS/SiO₂ xerogel의 기공 크기 및 분포를 제어하였다.

촉매로서 HCl이 첨가된 SiO₂ 및 PDMS/SiO₂ xerogel에서 pH는 2.3~2.5, gel화 시간 12~13일, xerogel의 모양은 pellet 형태를 나타내나 HCl/NH₄OH 몰비가 증가하면 pH 및 gel화 시간은 급격히 감소하고 xerogel의 모양도 pellet형과 column형으로 뚜렷하게 구분된다. 이는 반응의 최종용액이 산성이면 가수분해속도가 축합속도보다 빠르게 진행되어 gel화에 오랜 시간이 소요되어 pellet형의 xerogel이 되나 약산성에서는 축합속도가 가수분해속도보다 빠르게 되어 gel화 시간은 빨라지고 column형의 xerogel이 되기 때문이다. SiO₂ 및 PDMS/SiO₂ xerogel의 표면적 및 평균기공크기는 HCl/NH₄OH 몰비가 증가함에 따라 각각 400~600 (m²/g)과 15~28 Å으로 변화하고 단일 기공크기분포를 갖는다. 이는 초기에 HCl에 의해 가수분해된 종이 NH₄OH에 의해 축합속도가 촉진되어 silica의 골격구조가 낮은 온도에서 규칙적으로 형성되고 열처리에 의해 균일한 기공으로 되었기 때문이다.

Abstract SiO₂ and PDMS/SiO₂ xerogels which are derived PDMS into TEOS have been synthesized by sol-gel process and controlled pore size and distribution through 2 step acid/base catalyzed processes using HCl and NH₄OH as a catalyst.

In HCl catalyzed SiO₂ and PDMS/SiO₂ xerogels, pH and gelation time of xerogel were 2.3~2.5 and 12~13 days, respectively, and the shape of xerogel was identified to pellet type and column type. Under acidic condition of final reaction solution, the hydrolysis rate is accelerating, resulting in long gel times. The shape of xerogel is pellet type. In contrast, under less acidic condition, the condensation rate is accelerating, resulting in shorter gel times and the shape of xerogel is column type.

The surface area and average pore size were changed 400~600(m²/g) and 15~28 Å, respectively, depending to the increase of the mole ratio of HCl/NH₄OH, and represented uniform pore size distribution. It is that all the alkoxide groups are hydrolyzed by HCl after the first step and the condensation rate is enhanced by NH₄OH. The regular backbone structures of silica are formed at low temperature and the uniform pores are produced by heat treatment.

Key words: Sol-gel, PDMS/SiO₂ xerogel, FT-IR spectroscopy, BET, SEM

1. 서 론

다공성재료는 filter, 흡착제, 분리막 (ion, gas, 작은 분자나 입자), 저유전율 재료, 단열재 그리고 광학재료 (비선형 광학, laser dye) 등 다양한 분야에서 이용될 수 있는 유용한 재료이다.¹⁾ 졸-겔법은 제조공정에서의 조성 및 변수들에 의해 다양한 범위의 기공크기 — micropore~mesopore~macropore — 및 표면적을 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 다공성재료의 제조에서 많은 관심을 모으고 있다. 또한 지금까지 많은 연구자들^{2~4)}에 의해 aerogel, xerogel 및 비정질 silica와 같은 다공성재료들이 졸-겔공정으로 제조

되고 있으며 이들의 특성이 보고되고 있다. 졸-겔공정으로 제조된 SiO₂ xerogel은 전통적인 용융법에 의해 제조된 SiO₂에 비하여 낮은 온도에서의 열처리에 의하여 3차원의 망목구조를 형성하는 장점이 있는 반면에 제조된 xerogel의 열처리시에 matrix내에서 발생하는 유기물의 분해에 의한 불균일한 크기 분포를 갖는 기공생성으로 인하여 SiO₂의 강도가 저하하는 단점이 있다.

졸-겔공정을 이용하여 SiO₂ matrix내의 기공 크기 분포를 조절하는 방법으로는 다음과 같이 3가지 방법이 보고되고 있다. 첫째, 산/염기 촉매공정 (2 step acid/base catalyzed process)으로서 반응공정 중에 촉매로서 산을 첨가

하여 가수분해 속도를 조절하고 이후 염기를 첨가함으로써 축합반응 속도를 조절하여 matrix내의 기공크기분포를 제어하는 방법이다.⁵⁾ 둘째, 졸-겔공정에 의해 제조된 SiO₂ gel의 건조과정 중에 용매의 증발과 축합반응의 상대적 속도를 조절함에 의해 기공크기분포를 조절하는 방법이 있다.⁷⁾ 이들의 관계에 의하면 기공을 분포는 제조된 gel을 건조하는 동안에 gel matrix내의 축합반응 속도가 증발속도를 크게 초과하는 경우에 gel은 균일한 기공 크기분포를 갖는 반면에 증발속도가 축합속도를 초과하는 경우에 gel은 심한 수축과 불규칙한 기공분포를 갖는 gel로 된다. 셋째, 유기 고분자를 도입하는 유기-무기 복합체 (organic-inorganic hybrid; ORMOSIL, ORMOCER 또는 Polyceram) 제조 방법으로 졸-겔공정 중에 3차원 망목구조를 형성하기 위한 축합반응에서 무기 고분자와 함께 축합반응을 형성할 수 있는 적당한 유기 고분자나 oligomer를 첨가하여 용액속에서 분자적 차원으로 결합을 형성시켜 복합체를 형성시킴에 의해 기공크기분포를 제어하는 방법이다.^{1,6)} 이러한 방법은 SiO₂ gel matrix 내의 기공크기 조절뿐만 아니라 유기 고분자 재료의 flexibility의 특성으로 인하여 SiO₂ gel의 강도 증진에도 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 최근 SiO₂ gel matrix에 PMMA, PEG 또는 PEO와 같은 유기 고분자 물질을 첨가하여 organic-inorganic hybrid를 형성시키는 방법이 많은 주목을 받고 있다.³⁾ TEOS용액에 도입된 유기 고분자물질은 균일한 혼합을 할 수 있으며 또한 유기 고분자의 종류, 분자량, 첨가량 및 무기 성분과의 반응성은 제조된 gel의 기계적, 광학적 특성에 결정적인 영향을 미친다.^{8,9)} 또한 제조된 무기-유기 hybrid의 물성은 졸-겔공정의 공정변수 —축매, 첨가된 유기 성분의 분자량 및 첨가량, 용매 첨가량, 반응 온도 및 시간 등— 에도 크게 의존한다.

TEOS로부터 졸-겔공정으로 SiO₂ monolith를 제조하는 경우에 열처리 시 발생하는 유기물의 분해에 의한 불규칙한 기공의 발생은 강도 저하 및 응용에도 많은 제한을 초래하였다. 반면에 균일한 크기 및 크기 분포를 갖는 SiO₂ monolith는 앞에서 서술한 다양한 용도로 이용될 수 있으며 특히 organic dye의 도입에 의한 광학재료로의 응용에 매우 중요하다. 따라서 SiO₂ monolith의 취성이나 광학적 특성과 같은 물성은 고분자 종을 적당히 선택함으로써 변형이 가능하다.

본 연구에서는 졸-겔공정을 이용, 유기 고분자 재료로서 polydimethylsiloxane (PDMS)이 도입된 유기-무기 복합 PDMS/SiO₂ xerogel을 제조하는데 있어 축매로서 acid를 사용하는 acid catalyzed process와 acid와 base를 사용하는 2 step acid/base catalyzed process를 이용하여 matrix내의 기공크기분포를 제어하는 연구를 하였다. 유기-무기 복합 PDMS/SiO₂ xerogel을 제조하기 위한 SiO₂ precursor로서는 TEOS, 유기 고분자로서는 TEOS의 골격 구조와 동일한 골격구조 (-Si-O-)를 갖고 우수한 열적 안정성을 나타내는 PDMS를 선택하였다.

졸-겔공정상의 변수 중에서 2 step acid/base cata-

lyzed process와 pH의 변화가 기공의 크기 및 분포에 미치는 영향, 제조된 PDMS/SiO₂ xerogel의 열처리 과정에 따른 구조발달 과정을 분광학적 방법으로 연구하였다. 제조된 유기-무기 복합 PDMS/SiO₂의 미세구조 및 열적 특성은 BET, SEM 및 DTA를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 PDMS/SiO₂ xerogel의 제조

PDMS/SiO₂ xerogel을 제조하기 위한 SiO₂의 출발물질로서는 Tetraethyl orthosilicate (TEOS) [Si(OC₂H₅)₄, 98%, Aldrich Co.], 유기 고분자로서는 Polydimethylsiloxane (PDMS) [HO[-Si(CH₃)₂O-]_nH, MW 400-700, Aldrich Co.], 용매로서는 Isopropyl alcohol [(CH₃)₂CHOH, Junsei Co.] 또한 TEOS와 PDMS의 상호용매로서는 Tetrahydrofuran (THF) [C₄H₈O, Aldrich Co.]를 사용하였다. 산과 염기로서는 각각 1.08M HCl(35%, Junsei Co.)과 0.67M NH₄OH(28%, Junsei Co.)를 사용하였다.

Acid catalyzed process 및 2 step acid/base catalyzed process에 의한 SiO₂ 및 PDMS/SiO₂ xerogel을 제조하기 위한 공정도를 그림 1에 나타내었다.

질소분위기의 밀폐 기합에서 칭량된 TEOS/PDMS/THF/IPA 혼합용액은 80℃ 수조에서 1시간 reflux시킨 후 HCl/H₂O/IPA 혼합용액을 주사기를 이용하여 1ml/min의 주입속도로 주입하여 동일온도에서 1시간 동안 혼합을 하였다 (acid catalyzed process). 축합반응속도를 제어하기 위해 base로서 NH₄OH/IPA 용액을 빠르게 주입하고 유기용매의 급속한 휘발에 의한 용액 불균질을 방지하기

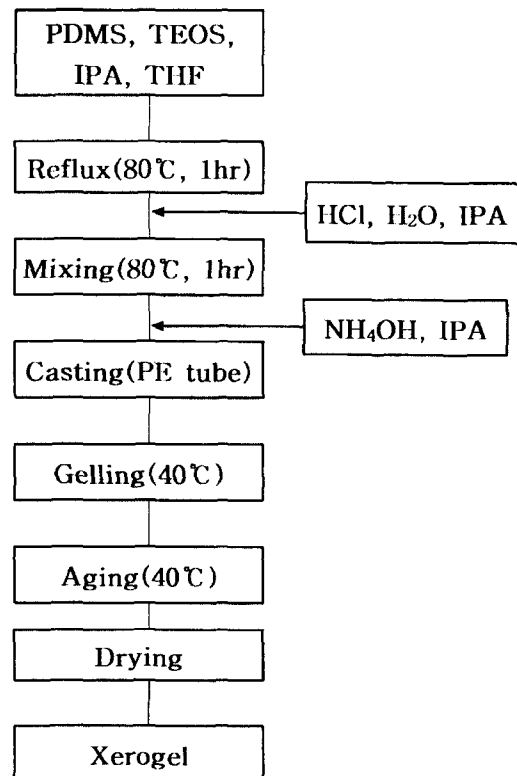


Fig. 1. Flow chart of PDMS/SiO₂ xerogel by sol-gel process.

위하여 낮은 온도의 수조를 이용하여 반응용액의 온도를 상온까지 급속하게 냉각시켰다(2 step acid/base catalyzed process). 제조된 용액은 PE 용기(직경 22mm, 높이 73mm)에 넣어 pH측정과 동시에 Parafilm "M"으로 밀봉하고 증발속도를 조절하기 위해 구멍을 뚫은 후에 40°C oven에서 gel화시키고 동일온도에서 24시간 동안 aging 및 drying을 행하였다.

2.2 측 정

제조된 PDMS/SiO₂ xerogel은 DTA [SDT1500, TA Instrument Co.]를 이용하여 공기 분위기 하에서 5°C/min의 승온속도로 1000°C까지 열분석을 하였다. 열처리 온도 변화에 따른 xerogel의 구조발달과정은 적외선 분광 분석기[FTS165, Bio-Rad Co.]를 이용하여 분석하였다. Xerogel을 100°C, 300°C, 600°C, 800°C, 1000°C까지 1°C/min 승온 속도로 각각의 온도에서 1시간 유지하여 열처리를 하였다. 적외선 분광 분석용 시료는 열처리된 시료와 KBr을 1:100 비율로 마노유발에서 혼합하고 투명한 디스크형으로 만들어 분석하였으며 이때 측정조건은 분해능 1cm⁻¹, 파수 400~4000cm⁻¹, 주사횟수 20으로 하였다.

용액의 pH변화에 따라 제조된 xerogel의 미세구조는 Au코팅한 후 주사 전자 현미경[X-650, Hitachi Co.]을 이용하여 관찰하였다.

PDMS/SiO₂ xerogel의 표면적, 기공부피 및 기공크기는 N₂(77K) 흡착 BET 등온법[ASAP 2000, Micrometrics Co.]을 이용하여 측정하였다. BET를 측정하기 위한 전처리과정으로서 약 0.5~0.7g의 PDMS/SiO₂ xerogel을 250°C에서 48시간 동안 degas작업을 하였다. PDMS/SiO₂ xerogel의 pH변화에 따른 밀도 변화를 density meter [Accupye 1330, Micrometrics Co.]를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PDMS/SiO₂ 용액의 pH변화에 따른 gel화 시간 및 형태

본 연구에서는 순수한 SiO₂ 및 10wt% PDMS가 첨가된 PDMS/SiO₂ xerogel의 기공변화를 관찰하기 위하여 촉매로서 HCl을 사용한 acid catalyzed process와 HCl에 의해 가수분해 반응속도를 촉진시킨 후에 촉합반응속도를 촉진하기 위하여 NH₄OH를 첨가하는 2 step acid/base catalyzed process를 이용하였다. 두 과정에 의해 제조된 SiO₂ 및 PDMS/SiO₂ 용액의 pH변화, gel화 시간 및 제조된 xerogel의 모양과의 관계를 표 1에 나타내었다.

순수한 SiO₂ 용액의 경우에 촉매로서 HCl이 8.5×10⁻⁵ mol 첨가되면 pH는 2.5를 나타내었고 gel화 시간은 약 13일이 소요되었으며 최종 xerogel의 모양은 pellet 형태를 보였다. 반면에 HCl/NH₄OH 몰비를 1:1.3으로 하였을 경우에 pH는 5.9, gel화 시간은 5시간으로 급격히 감소하였고 최종 xerogel의 모양은 column 형태를 나타내었다.

PDMS가 10wt% 첨가된 PDMS/SiO₂ 용액에서는 순수한 SiO₂ 용액에서와 같은 양의 HCl이 첨가되었을 경우에

pH는 2.3, gel화 시간은 약 12~13일이 소요되었으며 xerogel의 모양은 pellet 형태를 보였다. HCl/NH₄OH의 몰비가 1:0.4→1:3.0으로 변화한 경우에 pH는 2.6→6.7로 급격히 증가하였고 gel화 시간도 9~10일에서 약 5분으로 빠른 시간에 gel화가 진행됨을 알 수 있다. 최종 xerogel의 모양은 용액의 pH가 2.3~4.5 범위 내에서는 pellet 형태를 나타내었지만 pH가 5.7~6.7 범위 내에서는 column 형태를 나타냄을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 2 step acid/base process에 의해 용액 내에서의 pH를 변화시켜 졸-겔 반응 중에 가수분해 속도와 촉합반응속도를 조절할 수 있었기 때문으로 생각된다. Her 등은^{1,10)} silicate 수용액에서 gel화 시간은 용액의 pH에 의해 크게 영향을 받으며, 또한 용액의 pH 변화에 의해 Si alkoxide의 가수분해/촉합반응속도를 조절할 수 있음을 보고하였다. 이들에 따르면 pH가 1~3 범위의 강산성 분위기 하에서는 가수분해와 촉합반응이 모두 진행되지만 가수분해 속도가 촉합속도에 비하여 대단히 빠르기 때문에 용액 내에서는 약하게 가지친 구조가 형성되어 상대적으로 오랜 gel화 시간이 요구된다. 반면에 pH가 3~8 사이의 약산성/약알칼리 분위기 하에서는 촉합반응속도가 가수분해 반응속도 보다 빠르게 되어 gel화 시간이 짧아지게 된다.

또한 PDMS의 첨가에 관계없이 최종 반응용액의 pH 변화는 제조된 xerogel의 형태 변화—즉 pH가 2.3~4.5에서 pellet형, pH가 5.7~6.7에서는 column형—를 관찰할 수 있는데 이는 gel화 및 건조과정에서의 gel내의 촉합반응속도와 증발속도에 의해 설명될 수 있다. 즉, 증발속도가 촉합속도에 비하여 빠른 경우—gel화 시간이 긴 경우—용액은 많은 수축을 하게 되어 수평 방향의 수축보다는 수직 방향의 수축을 하게 되어 최종 xerogel의 모양은 pellet 형

Table 1. The Variation of pH and Gelling Time of SiO₂ and 10PDMS/SiO₂ Solution.

SiO ₂ Solution			
Acid/Base Mole Ratio	pH	Gelling Time	Shape of Xerogel
1:0(9.5×10 ⁻⁴ mol)	2.5	≈13 days	Pellet
1:1.3	5.9	≈5 hrs	Column
10 wt% PDMS/SiO ₂ Solution			
Acid/Base Mole Ratio	pH	Gelling Time	Shape of Xerogel
1:0(8.5×10 ⁻⁵ mol)	2.3	≈12~14 days	Pellet
1:0.4	2.6	≈9~10 days	Pellet
1:0.8	4.5	≈7~8 days	Pellet
1:1.3	5.7	≈5 hrs	Column
1:1.7	6.0	≈2 hrs	Column
1:2.1	6.5	≈20 min	Column
1:3.0	5.7	≈5 min	Column

태를 띄게 된다. 하지만 축합속도가 증발속도보다 빠른 경우 — gel화 시간이 짧은 경우에는 용액은 수직방향의 수축보다는 수평방향의 수축을 하게 되어 결국 column 형의 xerogel이 제조된다.

일반적으로 TEOS의 가수분해/축합반응 및 xerogel의 형태는 졸-겔반응의 여러 반응인자들 중에서도 용액의 pH에 큰 영향을 받는다. 반응용액의 pH가 산성인 경우에 가수분해반응은 친전자성 반응 (electrophilic reaction) mechanism에 의해 가수분해 반응속도가 축합반응속도에 비해 빠르게 진행되어 gel화 시간이 길게 된다.⁴⁾ 용액 내에서는 약하게 가지친 구조가 형성되어 축합속도는 느리게 진행되고 최종적으로 xerogel은 pellet형의 모양을 가지게 된다. TEOS에 PDMS가 도입되면 TEOS의 가수분해는 용액의 pH에 영향만을 받게 되지만 축합반응은 가수분해된 TEOS 자체의 축합반응 및 TEOS와 PDMS 사이의 co-condensation 등으로 축합반응 형태가 복잡하게 진행된다.

PDMS가 TEOS에 도입된 반응에서 최종 반응용액의 pH가 산성인 경우에는 가수분해속도는 빠르게, 축합속도는 느리게 진행되어 가수분해된 TEOS 자체의 축합반응과 TEOS와 PDMS 사이의 축합반응은 느리게 진행된다. 반면에 최종 반응용액의 pH가 약산성인 경우에는 가수분해속도보다 축합반응속도가 빠르게 진행되어 TEOS 자체의 축합뿐만 아니라 TEOS와 PDMS 사이의 결합력도 함께 진행될 것으로 생각된다.

그러나 본 연구에서는 PDMS의 분자량 및 첨가량을 고정하였기 때문에 TEOS의 가수분해/축합반응 속도 및 제조된 SiO₂ xerogel의 모양에 대한 영향은 최종 반응용액의 pH가 더 크게 작용한 것으로 판단된다.

3.2 SiO₂ 및 PDMS/SiO₂의 열분석 및 구조발달

그림 2는 촉매로서 HCl과 HCl/NH₄OH (1:1.3)가 첨가된 SiO₂ xerogel의 DTA 분석 결과이다. 촉매로서 HCl이 첨가된 경우에 약 100°C 이하에서 수분의 증발에 의한 약한 흡열 피크를 관찰할 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 2개의 발열 피크가 200°C와 310°C 부근에서 나타나는데 200°C 부근에서 나타나는 약한 발열 피크는 잔류 유기용매의 분해에 의한 것으로, 또한 310°C 부근에서 나타나는 크고 폭넓은 발열 피크는 잔류 유기물 및 OR기의 산화반응에 의한 것으로 판단된다.^{11,12)}

촉매로서 HCl/NH₄OH를 첨가한 SiO₂ xerogel의 열처리 거동은 200°C까지 HCl이 첨가된 SiO₂ xerogel과 같은 경향을 나타내나 온도가 증가함에 따라 270°C와 350°C 부근에서 2개의 발열 피크가 관찰된다. 270°C에서 나타나는 크고 날카로운 피크는 base로 첨가된 암모니아의 분해에 의한 것으로 생각되고 350°C 부근의 발열 피크는 잔류 유기물 및 OR기의 산화에 의한 것으로 판단된다.

따라서 SiO₂ xerogel의 DTA 분석 결과, HCl만 첨가된 경우에 200°C~400°C에 걸친 크고 폭넓은 피크는 앞에서 언급한 SiO₂ xerogel의 오랜 gel화에 의한 불규칙한 구조형성과 관계가 있는 것으로 판단된다. 반면에 HCl/NH₄OH가 첨가된 경우에 급격한 발열 피크는 SiO₂ xerogel

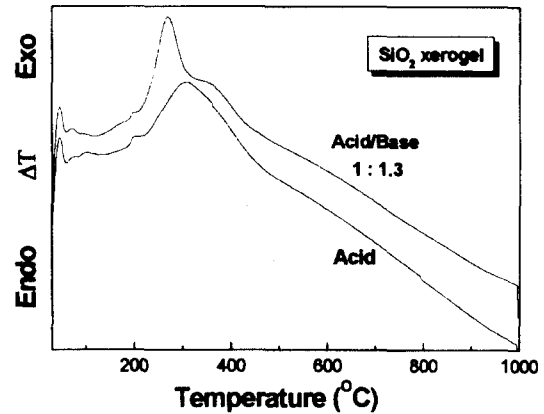


Fig. 2. DTA curves of SiO₂ xerogel by acid and acid/base catalyst.

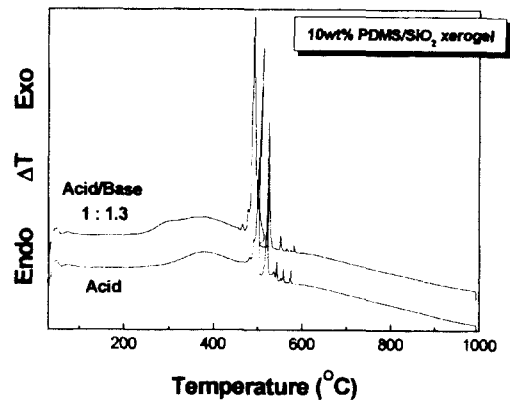


Fig. 3. DTA curves of 10PDMS/SiO₂ xerogel by acid and acid/base catalyst.

의 짧은 gel화에 의한 규칙적 구조 형성과 관계가 있는 것으로 판단된다.

10wt% PDMS가 첨가된 PDMS/SiO₂ xerogel의 열분석 결과를 그림 3에 나타내었다. PDMS가 첨가된 xerogel의 경우는 SiO₂ xerogel의 열분석 결과와 비교하여 두 가지 점에서 큰 차이를 나타내는데 첫째, 촉매의 첨가에 관계없이 유기물의 분해 및 산화 온도가 고온 쪽으로 이동하고, 둘째, 450°C~600°C 사이에서 PDMS의 Si-CH₃기 분해에 의한 연속적이고 날카로운 발열 피크의 발생이다. PDMS/SiO₂ xerogel의 열분석 결과에서 유기물의 분해 온도가 고온 쪽으로 이동하는 것은 TEOS와 PDMS 사이의 축합반응에 의한 결합과 PDMS의 높은 열적 안정성¹³⁾ 때문으로 생각된다.

HCl만 첨가된 PDMS/SiO₂ xerogel은 약 370°C 부근에서 잔류 유기물 및 OR기의 산화 반응에 의한 발열 피크가 나타나고 470°C부터는 PDMS의 Si-CH₃기가 분해하기 시작한다. HCl/NH₄OH가 첨가된 PDMS/SiO₂ xerogel은 300°C 부근에서 암모니아의 분해 피크가 관찰되며 380°C 부근에서 유기물 및 OR기의 산화 반응 피크가 폭 넓게 나타나고 약 450°C 부근에서부터 PDMS의 Si-CH₃기 분해가 시작된다.

그림 4는 촉매로서 HCl이 첨가된 SiO₂ xerogel의 열처

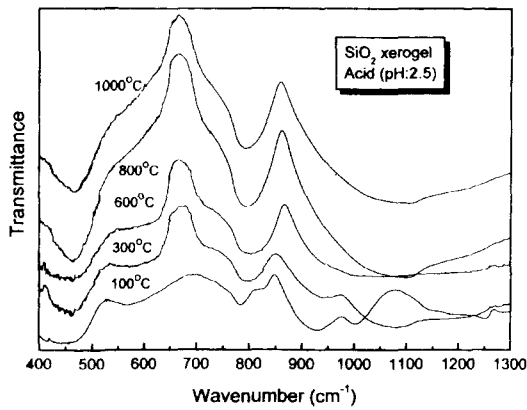


Fig. 4. FT-IR spectra of SiO₂ xerogel heated at various temperatures.

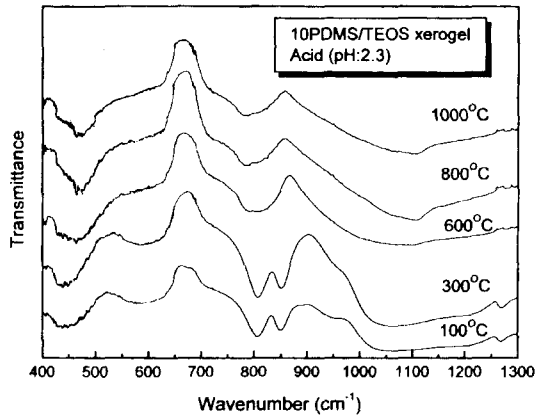


Fig. 5. FT-IR spectra of 10PDMS/SiO₂ xerogel heated at various temperatures.

리 온도 변화에 따른 투과 적외선분광 분석 결과이다. SiO₂ xerogel의 적외선분광 분석에서의 특징적인 band들은 460, 580, 800, 820, 930, 1080, 1240cm⁻¹ 부근에서 관찰

된다. 460cm⁻¹ band는 Si-O-Si bending 진동으로 해석되며 온도 증가에 따라 잘 발달된 형태를 나타내고 있다. 580cm⁻¹에서 나타나는 band는 Si-O⁻ 결합의 bending 진동으로 생각되는데 이 band는 600°C 이상에서 사라짐을 볼 수 있다. 800과 820cm⁻¹ 부근의 band는 Si-O-Si 대칭 stretching 진동과 SiO₄ tetrahedra의 ring 구조의 진동 mode로 해석될 수 있으며 두 mode는 300°C부터 한 개의 mode로 합쳐져 온도 증가와 함께 잘 발달된 spectra로 성장함을 볼 수 있다.^{14~16)} 930cm⁻¹ 부근의 band는 Si-OH stretching mode로 온도 증가와 함께 서서히 사라지고 1080과 1240cm⁻¹ 부근의 두 band는 각각 Si-O-Si 비대칭 stretching 진동으로 전자는 TO mode, 후자는 LO mode로 해석될 수 있다.¹⁴⁾

열처리 온도 변화에 따른 SiO₂ xerogel의 적외선 spectra에서 가장 특징적인 모양은 Si-O와 관계된 mode(560, 820, 930, 1080, 1240cm⁻¹)가 온도 증가와 함께 서서히 사라지고 Si-O-Si와 관계된 mode(460과 800cm⁻¹)는 날카로운 spectra로 강화되는 점이다. 이것은 제조된 SiO₂ xerogel matrix 내에서 열처리에 의해 축합과정의 진행으로 Si-O-Si의 망목구조가 점차로 강화되는 것으로 판단할 수 있다.

10wt% PDMS 및 HCl이 첨가된 PDMS/SiO₂ xerogel의 열처리 온도 변화에 따른 투과 적외선 분광분석 결과를 그림 5에 나타내었다. PDMS가 첨가된 xerogel의 spectra는 SiO₂ xerogel의 spectra와 거의 유사하지만 800~1300cm⁻¹에서는 상당히 다른 모양을 보이고 있다. PDMS/SiO₂ xerogel의 적외선분광 분석에서는 440, 590, 805, 850, 940, 1270cm⁻¹ 부근에서 특징적인 band가 관찰되는데 440, 590, 805, 940cm⁻¹은 SiO₂ xerogel에서와 같이 Si-O와 관련된 band로 판단된다. 반면에 805와 1270cm⁻¹은 첨가된 PDMS의 Si-CH₃와 관련된 band로 생각된다.

Table 2. Properties of SiO₂ and 10PDMS/SiO₂ Xerogel at Various Acid/Base Mole Ratio.

SiO ₂ Xerogel	BET surface area (m ² /g)	Pore Size (Å)	Pore Vol. (cc/g)	Micro Pore Vol. (cc/g)	Density (g/cm ³)
Acid/Base 1:0	264	14.5	0.108	0.098	1.50
Acid/Base 1:1.3	440	21.4	0.235	0.056	1.31
10PDMS/SiO ₂ Xerogel	BET Surface Area (m ² /g)	Pore Size (Å)	Pore Vol. (cc/g)	Micro Pore Vol. (cc/g)	Density (g/cm ³)
Acid/Base 1:0	409	15.2	0.209	0.127	1.38
Acid/Base 1:1.3	403	19.6	0.197	0.074	1.30
Acid/Base 1:2.1	632	23.6	0.374	0.038	-
Acid/Base 1:3.0	600	27.8	0.417	0.003	-

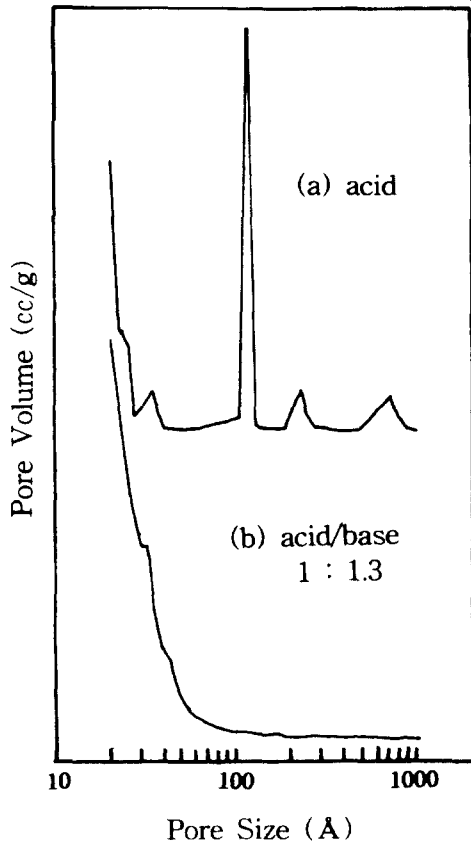


Fig. 6. Pore size distributions for (a) acid, and (b) acid/base catalyzed SiO₂ xerogel.

이 두 band는 300°C까지 유지되나 600°C부터 완전히 사라짐을 볼 수 있는데 이는 앞의 DTA 결과에서 PDMS가 약 400~600°C에 걸쳐 분해되는 것과 적외선 spectra의 변화와 잘 일치함을 알 수 있다. PDMS/SiO₂ xerogel의 적외선 spectra에서 SiO₂ xerogel의 결과에서와 마찬가지로 온도 증가와 함께 590, 940cm⁻¹ band가 사라지고 440, 800cm⁻¹ band는 잘 발달함을 볼 수 있다. 또 하나의 특징은 440cm⁻¹에서 관찰된 Si-O-Si bending 진동은 온도가 증가함에 따라 465cm⁻¹ 부근으로 이동하는데 이는 Si-O-Si의 망목구조가 강화되는 것으로 생각된다.¹⁷⁾ 그러나 800cm⁻¹ 부근에서의 805, 850cm⁻¹의 두 band는 600°C부터 800cm⁻¹로 합쳐지고 800°C 이후에서는 790cm⁻¹(Si-O-Si 대칭 stretching 진동)로 이동함을 볼 수 있다. 이는 PDMS/SiO₂ xerogel matrix 내에서 TEOS의 Si-OH와 PDMS의 Si-OH 사이에 점진적인 축합반응으로 600°C 부근에서 폭 넓은 band를 보이고 800°C부터는 잘 발달된 Si-O-Si 망목구조를 형성하는 것으로 판단된다.

3.3 SiO₂ 및 PDMS/SiO₂ xerogel의 미세구조 및 기공분포

지금까지 SiO₂ xerogel의 기공 크기 조절은 PDMS의 첨가량 변화에 의해서 또는 제조공정의 변화- 즉, acid catalyzed process 또는 2 step acid/base catalyzed process에 의해 가능함이 보고되고 있다.^{1, 3, 6)} 본 연구에서는 SiO₂ xerogel과 10wt% PDMS가 첨가된 PDMS/SiO₂ xerogel의 제조에 있어서 제조공정을 변화시킨 경우에 기공크기 및

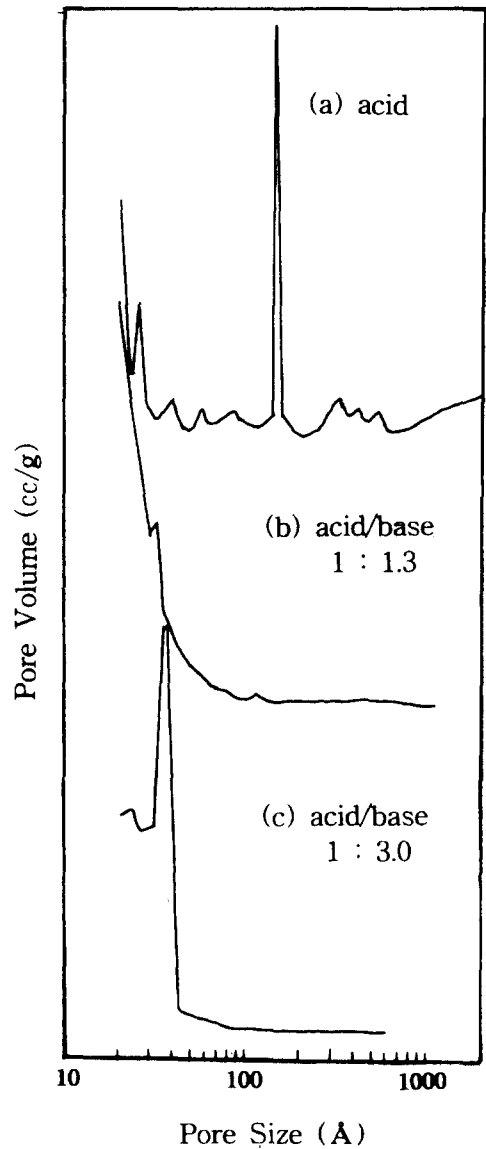


Fig. 7. Pore size distributions for (a) acid, (b) acid/base(1:1.3), and (c) acid/base(1:3.0) catalyzed 10PDMS/SiO₂ xerogel.

분포변화를 BET를 이용하여 측정하였다. 그 결과를 표 2에 요약하였다.

Acid catalyzed process에 의해 제조된 SiO₂ xerogel의 경우는 표면적이 264 (m²/g), 평균기공크기는 14.5Å을 나타내며 BET 분석 결과, 불규칙한 기공크기 분포곡선[그림 6(a)]를 보이고 있다. 반면에 2 step acid/base catalyzed process에 의해 제조된 SiO₂ xerogel은 표면적 및 평균기공크기가 각각 440 (m²/g) 및 21.4 Å으로 증가함을 알 수 있고 또한 기공크기분포곡선[그림 6(b)]에 의하면 균일한 크기의 기공이 존재하는 것을 볼 수 있다.

10wt% PDMS가 첨가된 PDMS/SiO₂ xerogel의 경우는 HCl/NH₄OH의 비율이 증가함에 따라 표면적은 400→600 (m²/g)으로 평균기공크기는 15→28Å으로 크게 증가함을 알 수 있고 micropore volume도 크게 감소함을 볼 수 있다. 또한 기공크기분포곡선[그림 7(a), (b), (c)]에서도 NH₄OH의 양이 증가함에 따라 그림 7(a)와 같이 불

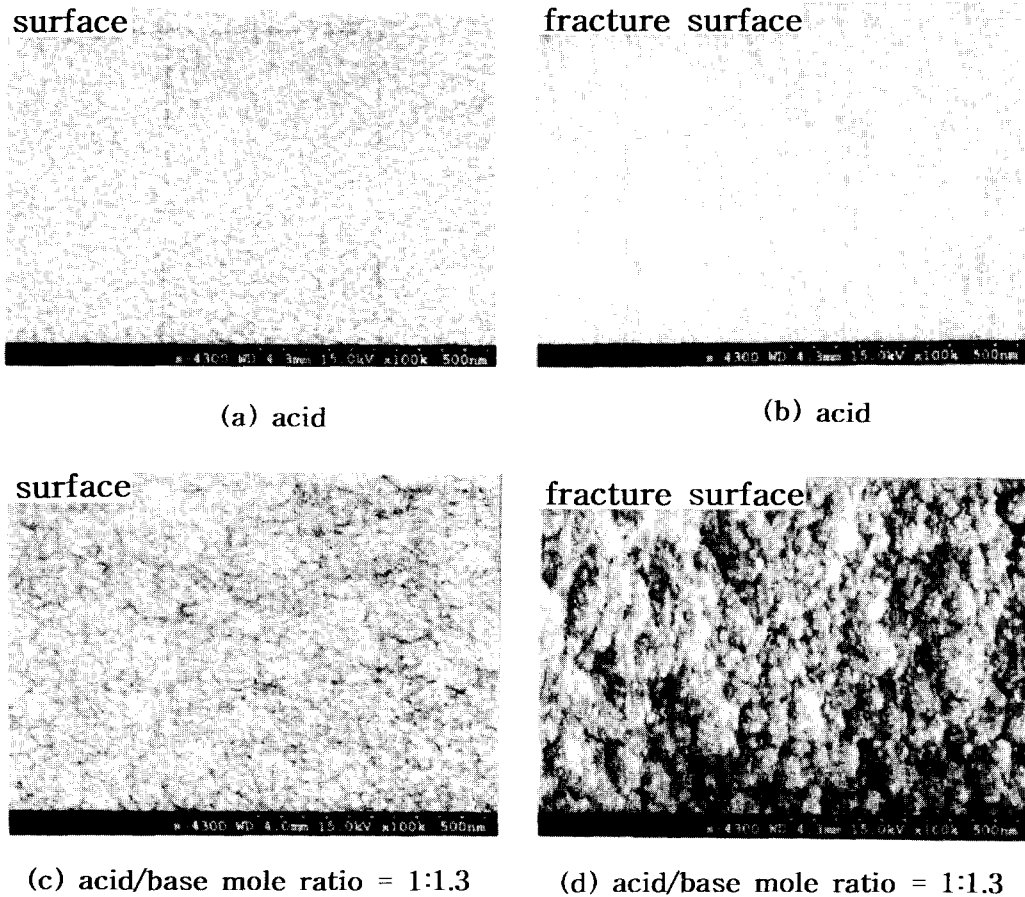


Fig. 8. SEM photographs of acid and acid/base catalyzed SiO_2 xerogel.

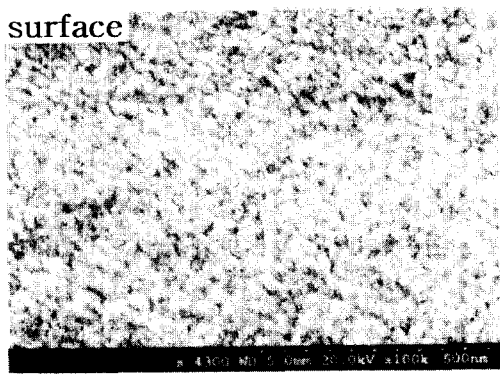
균일한 기공크기분포를 보이다가 그림 7(b), (c)와 같은 단일크기분포를 갖는 곡선으로 변화함을 볼 수 있으며 특히, 그림 7(c)에서는 기공 크기가 20~30Å 범위로 매우 균일한 크기를 나타내었다.

일반적으로 졸-겔공정에서 가수분해반응은 acid 분위기에서 전자친화성 반응(electrophilic reaction)에 의해 진행되고 base 분위기에서는 핵친화성 반응(nucleophilic reaction)에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ SiO_2 xerogel의 제조에서 촉매로 HCl만 첨가된 경우에 가수분해 반응은 축합반응에 비하여 빠르게 진행되어 gel화에 오랜 시간이 요구된다. 이러한 반응은 또한 축합반응에서 물 생성 축합반응(water-producing condensation)보다는 alcohol 생성 축합반응(alcohol-producing condensation)이 우세하게 일어나고, 결국 불규칙한 Si-O-Si결합을 형성함으로써 열처리에 의해 다양한 크기의 기공분포를 나타낸다. 반면에 촉매로 HCl/ NH_4OH 가 첨가된 경우에 초기에 HCl에 의해 졸 용액은 가수분해반응이 촉진되고 연속적으로 NH_4OH 가 첨가되면 HCl에 의해 가수분해된 종들의 축합속도가 촉진되어 TEOS의 완전한 반응이 이루어진다. 따라서 silica의 골격구조가 낮은 온도에서 규칙적인 결합을 형성함으로써 단일크기의 기공분포를 갖는 것으로 생각된다.^{1,9)}

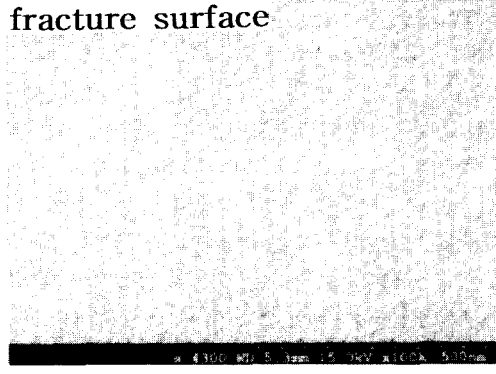
본 연구에서는 SiO_2 및 PDMS/ SiO_2 xerogel의 제조공정 변화에 따른 기공 크기 및 분포 변화와 함께 xerogel의 밀도변화를 측정하였다. SiO_2 xerogel은 HCl이 촉매로 첨가

되면 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도 값을 가지나 HCl/ NH_4OH 가 첨가되면 $1.31\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 감소하는 반면에 PDMS가 첨가된 경우에는 촉매변화에 대해 밀도 값의 변화는 거의 없다. 또한 PDMS/ SiO_2 xerogel은 SiO_2 xerogel에 비하여 촉매첨가에 관계없이 밀도 값이 감소함을 볼 수 있다. SiO_2 xerogel에서 HCl 분위기보다는 HCl/ NH_4OH 분위기에서 제조된 xerogel의 밀도가 낮은 것은 HCl/ NH_4OH 의 첨가에 의해 SiO_2 xerogel matrix 내에 단일 크기의 기공이 규칙적으로 생성되어 HCl만 첨가된 경우보다 건조과정에서 휘발물질이 잘 빠져나갔기 때문으로 생각된다. 그러나 PDMS가 첨가되면 축합반응과정에서 가수분해된 TEOS와의 co-condensation 반응에 의해 가수분해된 TEOS 사이의 축합에 방해가 받는다. 보통 고체 PDMS의 밀도($1.1\text{g}/\text{cm}^3$)는 silica (silica glass: $2.2\text{g}/\text{cm}^3$)에 비하여 상당히 낮고 따라서 PDMS가 축합반응에 참여하면 TEOS 자체의 결합보다는 밀도값이 저하할 것으로 판단된다.^{1,5,9)}

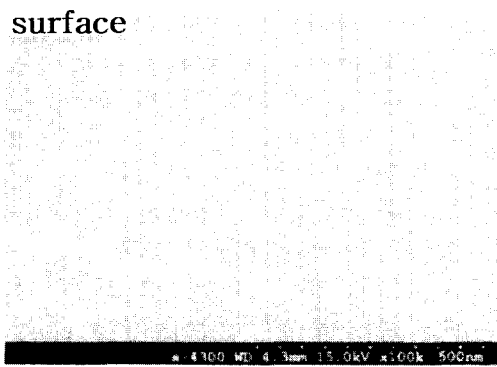
그림 8은 촉매로서 HCl과 HCl/ NH_4OH 가 첨가된 SiO_2 xerogel의 표면 및 파단면의 주사 전자 현미경 관찰 결과이다. HCl만 첨가된 경우에 미소한 입자들로 구성된 매우 매끈한 표면 및 파단면 구조를 관찰할 수 있는데 이는 HCl의 첨가로 빠른 가수분해 반응이 발생하고 축합반응속도는 느리게 진행되어 matrix 내에서 colloid크기의 입자가 만들어졌기 때문으로 생각된다. 그러나 촉매로서 HCl/ NH_4OH 가 첨가되면 표면 및 파단면은 약 10nm크기의 입자들이 응집



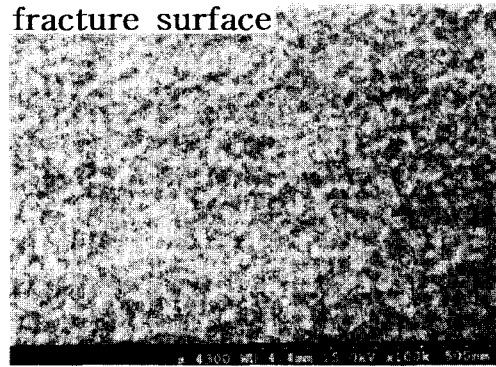
(a) acid



(b) acid

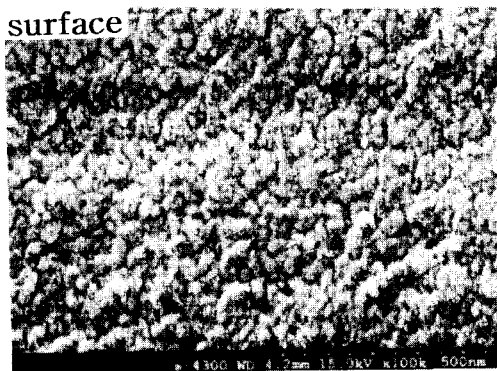


(c) acid/base mole ratio = 1:1.3

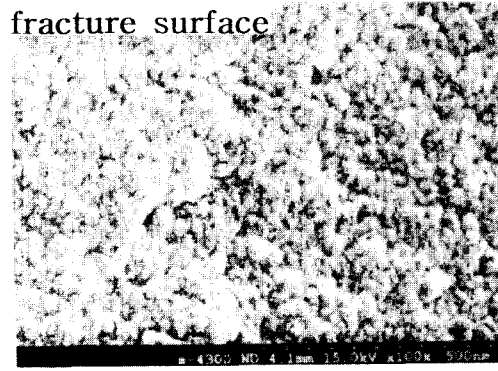


(d) acid/base mole ratio = 1:1.3

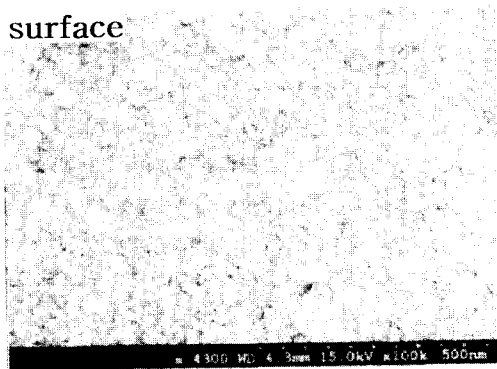
Fig. 9. SEM photographs of acid and acid/base catalyzed 10PDMS/SiO₂ xerogel.



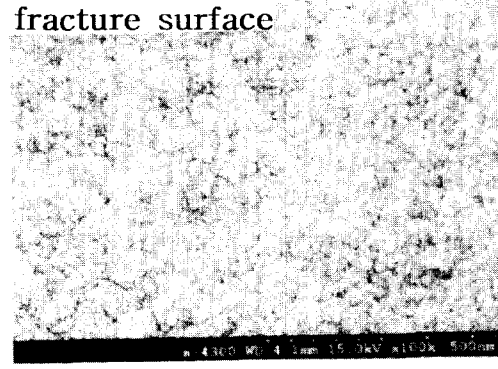
(e) acid/base mole ratio = 1:2.1



(f) acid/base mole ratio = 1:2.1



(g) acid/base mole ratio = 1:3.0



(h) acid/base mole ratio = 1:3.0

Fig. 10. Continued.

된 50~100nm 크기의 응집입자들이 관찰된다. 이것은 HCl/NH₄OH가 첨가됨으로서 가수분해 및 축합반응속도가 빠르게 진행되어 gel화가 촉진되었기 때문으로 생각된다.

그림 9와 10은 10wt% PDMS가 첨가된 PDMS/SiO₂ xerogel의 HCl 및 HCl/NH₄OH 몰비 변화에 따른 주사전자 현미경 관찰 결과이다. HCl/NH₄OH 몰비가 증가함에 따라 표면 및 과단면에서 SiO₂ xerogel에서 보다 완만한 입자 성장을 관찰할 수 있는데 이것은 NH₄OH의 첨가량이 증가함에 따라 축합반응 속도가 촉진되고 이와 함께 PDMS의 Si-OH와 가수분해된 TEOS의 Si-OH 사이의 축합도 증대되어 gel matrix 내에 생성된 기공에 PDMS가 채워졌기 때문으로 생각된다.¹⁾

4. 결 론

졸-겔 공정으로 TEOS에 유기 고분자로서 PDMS를 첨가한 유기-무기 복합 xerogel을 제조하였다. TEOS에 PDMS가 도입되었을 때 가수분해/축합반응, 숙성 및 건조 과정에서의 구조발달과정을 분석하였다.

그 결과는 다음과 같다.

1) SiO₂ xerogel에서 HCl이 첨가되면 pH는 2.5, gel화 시간 12~13일, xerogel의 모양은 pellet형이 만들어진다. HCl/NH₄OH (1:1.3)가 첨가되면 pH 5.9, gel화 시간이 5시간으로 급격히 변화하고 xerogel의 모양도 column형으로 된다. 10wt%PDMS/SiO₂ xerogel에서는 HCl이 첨가되면 pH는 2.3, gel화 시간 12~13일, xerogel의 모양은 pellet형으로 SiO₂ xerogel에서와 같은 경향을 보인다. 그러나 HCl/NH₄OH가 첨가되는 2 step acid/base process에서는 acid/base의 몰비 변화에 따라 pH는 2.6~6.7, gel화 시간은 10일→5분으로 급격히 변화하고 xerogel의 모양도 pH에 따라 pellet형 (pH 2.6~4.5)과 column형 (pH 5.7~6.7)으로 뚜렷하게 구분된다. 이것은 반응의 최종용액이 산성 분위기에서 가수분해반응 속도가 축합반응 속도보다 빠르게 진행되어 용액내에서 약하게 가지친 구조가 형성되고 gel화에 오랜 시간이 소요되어 엉성한 구조의 pellet형 xerogel이 되나 약산성 분위기에서는 축합반응 속도가 가수분해 반응 속도보다 빠르게 되어 gel화 시간은 빨라지고 규칙적 구조를 갖는 column형의 xerogel로 되기 때문이다.

2) DTA분석 결과, SiO₂ xerogel에서 HCl이 첨가되면 잔류 유기물과 OR기의 산화에 의한 한 개의 큰 발열 피크를 관찰할 수 있으나 HCl/NH₄OH가 첨가되면 암모니아의 분해 및 잔류유기물과 OR기의 산화에 의한 두 개의 발열 피크가 관찰된다. 또한 10wt%PDMS/SiO₂ xerogel에서는 400~600°C에 걸쳐 PDMS의 Si-CH₃ 결합의 분해에 의한 연속적이고 날카로운 발열 피크들이 나타남을 볼 수 있다.

축매로서 HCl이 첨가된 SiO₂ 및 10wt%PDMS/SiO₂ xerogel의 투과 적외선 분광 분석 결과 특성 band들이 460, 580, 800, 930, 1080, 1040cm⁻¹ 부근에서 관찰되며 열처리 온도가 증가됨에 따라 Si-O⁻와 관련된 mode (560,

820, 930, 1080, 1240cm⁻¹)는 점차 사라지고 Si-O-Si 망목구조와 관련된 mode (460, 800cm⁻¹)는 잘 발달된 형태로 성장함을 볼 수 있다. 그러나 10wt%PDMS/SiO₂ xerogel에서는 800~850cm⁻¹에서 두 개의 뚜렷하게 구분되는 spectra가 나타나는데 이 두 spectra는 300°C까지 유지되다가 600°C에서 하나의 spectra로 합쳐짐을 볼 수 있다. 이 두 spectra는 TEOS의 Si-O-Si 대칭 stretching 진동과 PDMS의 Si-CH₃ 진동으로 생각되며 온도 증가와 함께 Si-O-Si 망목구조로 성장하는 것으로 판단된다.

3) SiO₂ xerogel의 BET분석 결과, HCl이 첨가되면 표면적과 평균기공크기는 각각 264(m²/g)과 14.5Å으로 불규칙한 기공크기분포를 나타냄을 볼 수 있다. HCl/NH₄OH (1:1.3)가 첨가되면 표면적 및 평균기공크기는 각각 440(m²/g)과 21.4Å으로 증가하고 균일한 기공크기분포를 보이고 있다. 10wt%PDMS/SiO₂ xerogel에서 HCl/NH₄OH의 몰비가 증가함에 따라 표면적은 400→600(m²/g)으로 평균기공크기는 15→28Å으로 크게 증가하고 단일 기공크기분포를 갖는 것으로 관찰되었다. NH₄OH의 첨가량이 증가함에 따라 단일 기공크기 분포를 갖는 것은 초기에 HCl에 의해 TEOS의 가수분해 반응이 촉진되고 연속적으로 NH₄OH에 의해 축합속도가 촉진되어 TEOS의 완전반응이 이루어지고 따라서 silica의 골격구조가 낮은 온도에서 규칙적으로 형성되고 열처리 시 균일한 기공으로 성장하기 때문으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 인하대학교 박사 후 과정 연구원 지원사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Suratwala, K. Davidson, Z. Gordlund and D.R. Uhlmann, "Control of Porosity in SiO₂:PDMS Polycerams through Variations in Sol-Gel Processing and Polymer Content", pp. 36 in Sol-Gel Optics IV., ed. by B.S. Dunn, J.D. Mackenzie and E.J.A. Pope, John Wiley & Sons, NY, 1997.
2. J.D. Mackenzie, Y.J. Chung and Y. Hu, "Rubbery ORMOSILs and Their Applications", *J. Non-Cryst. Solids*, **147 & 148**, 271 (1992).
3. K. Ishizaki, S. Komarneni and M. Nanko, Porous Materials-processing technology and application, pp. 67-172, Kluwer Academic Pub., 1998.
4. L. Guo, J.H. Lee, G. Beaucage, "Structural Analysis of Poly(dimethylsiloxane) Modified Silica Xerogels", *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, 61 (1997).
5. S.J. Kramer, F.R. Alonso and J.D. Mackenzie, "Organically Modified Silicate Aerogels", pp. 295 in Better Ceramics Through Chemistry VII, ed. by B.K. Coltraine, C. Sanchez, D.W. Schaefer and G.L. Wilker, MRS435, 1996.

6. H. Schmidt, "Organically Modified Ceramics-Materials with "History" or "Future?", pp. 409 in Ultrastructure Processing of Advanced Materials, ed. by D.R. Uhlmann and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, NY, 1992.
7. C. Brinker and G. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, Boston, 1990.
8. H.H. Huang, B. Orlor and G.L. Wilker, "Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses. 3. Effect of Acid Content, Tetraethoxysilane Content and Molecular Weight of Poly (dimethylsiloxane)", *Macromolecules*, **20**, 1322 (1987).
9. J.Y. Ying and J.B. Benziger, "Structure Tailoring of Alkoxide Silica", *J. Non-Cryst. Solids*, **147 & 148**, 222 (1992).
10. R. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, NY, 1979.
11. C.J.R. Gonzalez-Oliver, P.F. James and H. Rawson, "Silica and Silica-Titania Glasses Prepared by the Sol-Gel Process", *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 129 (1982).
12. T. Gawaguchi, H. Hishikura, J. Iura and Y. Kokubu, "Monolithic Dried Gels and Silica Glass Prepared by the Sol-Gel Process", *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 61 (1984).
13. R. West, Inorganic Polymers, pp. 141-185, Prentice Hall, New Jersey, 1992.
14. A. Bertoluzza, C. Fagnano and M.A. Morelli, "Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving Toward Glass", *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 117 (1982).
15. M. Decottignies, J. Phalippou and J. Zarzycki, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2605 (1978).
16. N. Tohge, G.S. Moore and J.D. Mackenzie, "Structural Developments during the Gel to Glass Transition", *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 95 (1984).
17. A. Duran, C. Serna, V. Fornes and J.M. Fernandez Navarro, "Structural Considerations about SiO₂ Glasses Prepared by Sol-Gel", *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 69 (1986).