

알칼리 조건하에서 졸-겔 법에 의한 TEOS의 가수 분해와 축합중합 반응에 대한 속도론적 연구

윤호성 · 박형상[†] · 김상환^{*}

서강대학교 화학공학과

^{*}건국대학교 화학공학과

(1993년 11월 24일 접수, 1994년 4월 20일 채택)

A Kinetic Study on the Hydrolysis and Condensation of TEOS in Basic Condition by Sol-Gel Method

Ho-Sung Yoon, Hyung-Sang Park[†] and Sang-Hwan Kim^{*}

Department of Chemical Engineering, Sogang University

^{}Department of Chemical Engineering, Kunkuk University*

(Received 24 November 1993; accepted 20 April 1994)

요 약

졸-겔 법에 의한 알칼리 조건하의 실리카 입자 형성 과정에서 TEOS(tetraethyl-orthosilicate)의 가수분해와 축합중합 반응의 속도론적 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 공정에 관련된 여러 매개 변수들인 NH_3 (catalyst) 농도, $r(\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ molar ratio), 온도 그리고 용매의 종류 등을 선정하여, 이들이 반응에 미치는 영향을 알아보고 아울러 이들 결과에 따른 졸-겔 공정의 이해에 관한 기초 연구를 수행하였다. 본 연구 조건에서, 가수분해 반응은 율속 단계이며, 알코올을 형성하는 축합중합보다는 물을 형성하는 축합중합 반응이 지배적이다. 가수분해와 축합중합 반응 속도 상수는 $[\text{NH}_3]$ 농도에 비례하며, r 의 증가는 가수분해 반응을 빠르게 한다. 온도 증가에 따른 가수분해 반응의 활성화 에너지는 5.99 kcal/mole이었으며, 알코올과 물을 형성하는 축합중합 반응의 활성화 에너지는 각각 15.4와 3.69 kcal/mole이었다. 용매의 변화는 에스테르 교환반응(transesterification)을 일으키며, 이에 따른 입체 효과(steric effect)와 용매로 사용된 알코올의 분자량은 각 반응 속도에 영향을 미친다.

Abstract—For a formation reaction of silica particles through hydrolysis and condensation of TEOS by sol-gel method, the effects of $[\text{NH}_3]$ concentration, $r(\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ molar ratio), temperature and kinds of solvents are investigated. When hydrolysis and condensation reaction in the sol-gel process take place under the basic conditions of solution, hydrolysis is proved to be the rate-limiting step, and water-forming condensation is dominant over alcohol-forming condensation. The rate constants of hydrolysis and water-forming condensation are proportional to the concentration of NH_3 , while the increase of r accelerates the hydrolysis. The activation energies of hydrolysis, alcohol-forming, and water-forming condensation are 5.99, 15.4, and 3.69 kcal/mole, respectively. The transesterification of alkoxide occurs through the change of solvents and the steric effect exists due to the exchange of alkoxy group in the reaction. Steric effect and the molecular weight of alcoholic solvent, it is observed, have a great influence on each reaction rate.

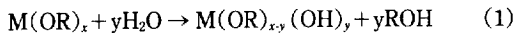
1. 서 론

단분산 입자들(i.e. particle uniform in size, shape & composition)에 관한 문제는 입자 계의 동적 거동과 안정성을 취급하는 물리화학 분야 뿐만 아니라 촉매, 신소재, 염료, 제약 그리고 사진유화 등을 포함하는 산업에서도 매우 중요하다.

이러한 단분산 입자들을 형성시키는 방법중의 하나가 '졸-겔 공정'이다. 이 공정은 저온에서 용액내의 화학 반응에 의하여 무기 망상구조를 합성하는 공정을 말하는데, 특히 '저온 공정'의 특성에 기인하여 고순도의 산화물, 산화물 제조에 따른 낮은 소성 온도, 그리고 각 성분의 균일한 분포 등 많은 장점을 가지고 있다[1].

졸-겔 법으로 입자들을 제조하는데 사용되는 출발물질(precursor)은 여러 리간드에 의하여 둘러싸여 있는 금속 또는 준금속으로 이루어져 있다. 출발물질에 대한 일반적인 필수 조건은 반응 매질에 용해될 수 있어야 하며, 졸-겔 공정에 참여하도록 충분한 반응성이 있어야 한다[2, 3].

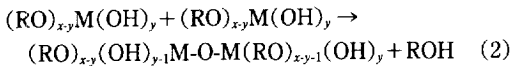
Metal alkoxide는 물과 쉽게 반응하기 때문에 많이 사용되는 출발물질이다. 졸-겔 법에서는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있는 가수 분해와 두 개의 부분적으로 가수 분해된 분자들의 축합중합[condensation, 식 (2), (3)] 반응을 통하여 큰 고분자 물질을 형성한다.



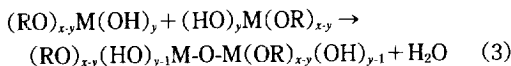
여기서, M : metal or metalloid

R : alkyl group

OR : alkoxy group



또는



졸-겔 법은 물질 합성에 많은 장점을 갖고 있으나, 공정에 관련된 여러 가지 복잡성을 이해하기가 어려운 실정이며, 이러한 복잡성은 공정에 포함되는 많은 변수들에 기인한다.

실제로 합성조건 변화[H₂O/Si molar ratio, 촉매의 종류와 농도(pH), 용매, 온도 등]는 여러 형태의 실리카 생성물을 형성시킨다는 것이 많은 연구 결과들에서 나타난다[4-8].

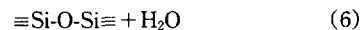
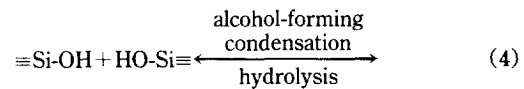
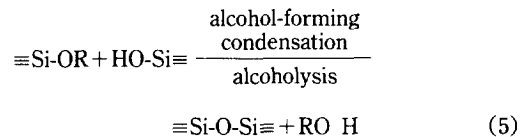
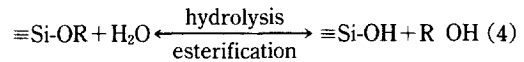
이러한 결과들에 의하면, 낮은 r(H₂O/Si molar ratio) 값을 갖는 산 촉매화 반응인 경우에는 '약하게 branch

결합을 하는 polymeric solution'을 생성하며, 반면에 큰 r 값을 갖는 알칼리 촉매화 반응인 경우에는 '더욱 축합중합이 진행된 particulate solution'을 생성한다고 알려져 있다.

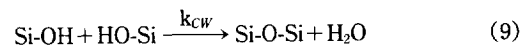
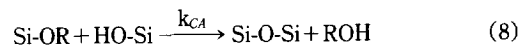
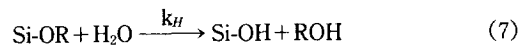
본 연구에서는 졸-겔 법을 이용하여 실리카 입자를 형성하는 TEOS(tetraethoxysilane)의 알칼리 촉매화 반응을 여러 합성조건 변화에 대하여 알아보고 이 결과에 따른 반응 속도론적 연구를 수행하였다.

2. Kinetic Study

졸-겔 법에 따라 TEOS로부터 실리카 입자를 얻는 반응은 두 단계로 고려될 수 있다. 즉 가수 분해와 축합중합 반응이다. 또한 축합중합 반응은 두 반응 경로로 나눌 수 있는데, 하나는 물이 형성되는 축합중합 반응이며, 다른 하나는 알코올이 형성되는 축합중합 반응이다. 따라서 가능한 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Kay와 Assink의 연구 결과에 따르면[9], 축합중합의 역반응은 무시될 수 있으며, 또한 Keefe에 따르면[10], 알코올 용액에서 가수분해의 역 반응은 산성 조건하에서는 알코올의 양성자 첨가(protonation)에 의하여, 그리고 염기성 조건하에서는 알코올의 탈양성자화(deprotonation)에 의하여 일어나는데, 일반적으로 졸-겔 법에서 이용되는 알칼리 조건하의 알코올 탈양성자화는 산성 조건하의 알코올 양성자 첨가보다 일어나기가 어렵다고 알려져 있다. 따라서 위의 세 반응식에서 역반응을 무시할 수 있으면, 다음과 같이 작용기 반응 과정으로 나타낼 수 있다.



여기서, k_H : hydrolysis rate constant
 k_{CA} : alcohol-forming condensation rate constant
 k_{CW} : water-forming condensation rate constant

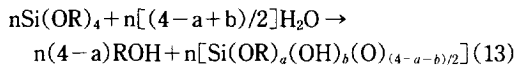
해석을 간단하게 하기 위하여, 반응 속도는 Si 중합 정도에 무관하다고 가정하면, 식 (7)-(9)로부터 반응 속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[\text{Si-OR}]}{dt} = k_H[\text{Si-OR}][\text{H}_2\text{O}] + k_{CA}[\text{Si-OR}][\text{Si-OH}] \quad (10)$$

$$-\frac{d[\text{Si-OR}]}{dt} = 2k_{CW}[\text{Si-OH}]^2 + k_{CA}[\text{Si-OR}][\text{Si-OH}] - k_H[\text{Si-OR}][\text{H}_2\text{O}] \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{Si-O-Si}]}{dt} = k_{CA}[\text{Si-OR}][\text{Si-OH}] + k_{CW}[\text{Si-OH}]^2 \quad (12)$$

또한 총괄 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다[11].



여기서, a: no. of unreacted ethoxy group per No. of Si ($[\text{Si-OR}]/[\text{TEOS}]_0$)

b: no. of unreacted hydroxyl group per No. of Si ($[\text{Si-OH}]/[\text{TEOS}]_0$)

n: no. of moles of Si

식 (13)으로부터

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_0 - (2[\text{TEOS}]_0 - ([\text{Si-OR}] - [\text{Si-OH}])/2) \quad (14)$$

$$[\text{ROH}] = [\text{ROH}]_0 + 4[\text{TEOS}]_0 - [\text{Si-OR}] \quad (15)$$

$$[\text{Si-O-Si}] = (4[\text{TEOS}]_0 - [\text{Si-OR}] - [\text{Si-OH}])/2 \quad (16)$$

여기서, $[\text{H}_2\text{O}]_0$: initial moles of H_2O per unit volume

$[\text{ROH}]_0$: initial moles of ROH per unit volume

$[\text{TEOS}]_0$: initial moles of TEOS per unit volume

$[\text{Si-OR}]$: moles of Si-OR per unit volume at time t

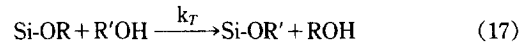
$[\text{Si-OH}]$: moles of Si-OH per unit volume

at time t

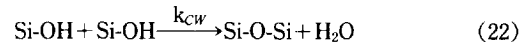
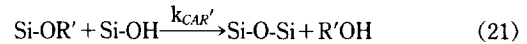
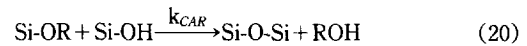
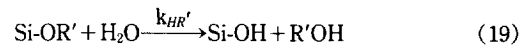
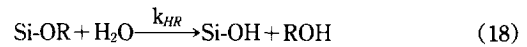
$[\text{Si-O-Si}]$: moles of Si-O-Si per unit volume at time t

만일 ROH의 생성량과 H_2O 의 소모량을 알 수 있으면, $[\text{Si-OR}]$, $[\text{Si-OH}]$ 그리고 $[\text{Si-O-Si}]$ 값은 식(14)-(16)으로부터 구할 수 있다. 이 값들과 식 (7)-(9)로 주어지는 반응 속도식을 이용하여 속도론적 연구를 수행하였다.

위의 경우는 용매로 사용되는 알코올과 Si-OR의 알킬기가 같은 경우이며, 만일 알코올이 Si-OR과 다른 알킬기(R'OH)를 가지고 있을 경우에는 식 (17)과 같은 에스테르 교환반응(transesterification)이 일어난다.



식 (17)에 따라, 가수분해와 축합중합 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서, k_T : transesterification rate constant

k_{HR} : hydrolysis rate constant of Si-OR

k_{HR}' : hydrolysis rate constant of Si-OR'

k_{CAR} : alcohol-forming condensation rate constant of Si-OR

k_{CAR}' : alcohol-forming condensation rate constant of Si-OR'

$$[\text{R}'\text{OH}] = [\text{R}'\text{OH}]_0 - [\text{Si-OR}'] \quad (23)$$

$$[\text{ROH}] = 4[\text{TEOS}]_0 - ([\text{Si-OR}'] + [\text{Si-OR}]) \quad (24)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_0 - 2[\text{TEOS}]_0 + (([\text{Si-OR}'] + [\text{Si-OR}] - [\text{Si-OH}])/2) \quad (25)$$

$$[\text{Si-O-Si}] = (4[\text{TEOS}]_0 - [\text{Si-OR}'] - [\text{Si-OR}] - [\text{Si-OH}])/2 \quad (26)$$

이 경우에도 알코올(에탄올과 용매)과 물의 변화를 알 수 있으면, 식 (23)-(26)으로부터 각 농도의 시간에 따른 변화를 얻을 수 있다. 따라서 앞의 방법대로 식 (17)-(22)로 주어지는 반응들의 각 속도 상수들을 구할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험장치이다. 본 실험에서, 용매로는 알코올을, 그리고 출발물질로는 TEOS를 사용하였다. 촉매로서는 암모니아를 사용하였으며, 높은 암모니아 농도를 원할 때는 암모니아수(NH₄OH)가 첨가되었다. 가수분해에 사용되는 물은 증류수를 탈이온화하여 사용하였다. 암모니아 기체를 수산화나트륨 펠릿으로 채워진 건조탑을 통과시켜 알코올에 녹인다. 암모니아가 녹아있는 알코올, 물 그리고 순수한 알코올과 암모니아수(물과 암모니아의 농도를 고려)를 반응기에 혼합한다. 입자 형성 후 응집을 방지하기 위하여 반응기를 'ultra-sonic vibrator'에 장착한다. 반응기에 TEOS를 첨가하면 반응이 개시되며, 반응 중간에 시료를 채취하여 반응 시간에 따른 물과 알코올의 변화량을 측정하였다.

중합 반응 시간에 따른 성분 분석은 gas chromatography로 하였으며, 컬럼(8ft * 1/8 inch SS)의 충전물질은 Porapak Q(80-100 mesh)를 사용하였다. 주입구와 컬럼 온도는 각각 180°C 와 150°C 로 유지하였으며 운반 기체는 수소를, 그리고 내부 표준물질은 아세톤을 사용하였다.

Table 1과 2는 본 연구에서 사용한 시약들의 spec.과 각 실험변수들의 조건을 나타내고 있다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 반응에 영향을 미치는 r(H₂O/TEOS molar ratio)의 효과

Fig. 2는 일정 조건하에서(S2) [Si-OR], [Si-OH] 그

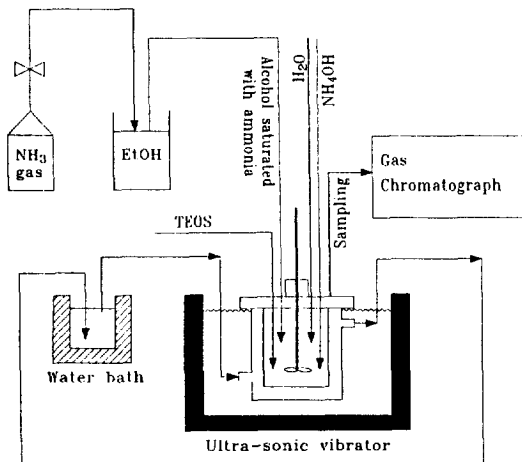


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Specification of reagents used

Reagent	Company	Grade
TEOS	Merck	99.5%
Ethanol	CARLO ERBA	99.7%
Methanol	James Burrough Ltd.	99.85% w/w min
Propanol	Junsei Chemical Co.	99.5% w/w min
NH ₄ OH	Junsei Chemical Co.	99.5% w/w min

Table 2. Experimental conditions

Sample	TEOS [mol/l]	[NH ₃] (mol/l)	r(H ₂ O/TEOS molar ratio)	T(°C)	Solvent	
S1	2.0	2.0	4	25	ethanol	
S2	2.0	2.0	8	25	ethanol	
S3	2.0	2.0	10	25	ethanol	
S4	2.0	2.0	20	25	ethanol	
S5	1.5	1.5	8	25	ethanol	
S6	2.5	2.5	8	25	ethanol	
S7	0.5	0.5	3.0	8	25	ethanol
S8	2.0	2.0	8	30	ethanol	
S9	2.0	2.0	8	35	ethanol	
S10	2.0	2.0	8	45	ethanol	
S11	2.0	2.0	8	25	methanol	
S12	2.0	2.0	8	25	propanol	

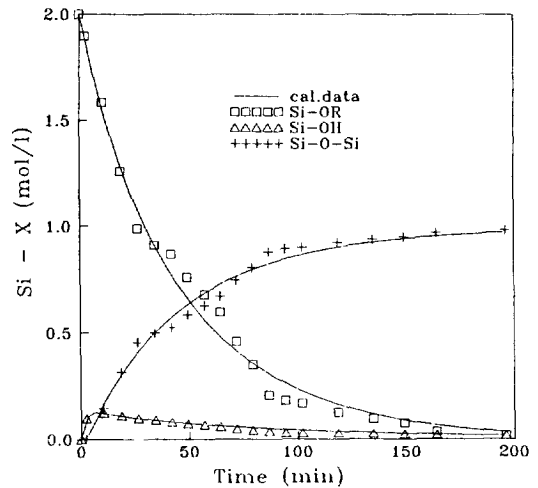


Fig. 2. Variations of remaining groups as a function of time for S2. Where X is OR, OH or O-Si.

리고 [Si-O-Si]의 반응 시간에 따른 실험치와 이론치의 변화 곡선이다. 실험치는 식 (14)-(16)을 통하여 GC 분석에 의한 결과로부터 구하였으며, 이론치는 식 (10)-(12)로 주어지는 반응 속도 모형에 의하여 계산되었으며 이 곡선으로부터 각 반응 속도 상수를 구하였다.

Table 3은 일정 조건하에서 반응 초기의 r값 변화에

Table 3. Reaction rate constants for different molar ratios of r

r	4	8	10	20
(H ₂ O/Si molar ratio)				
k _H (l/mol·min)	6.16E-3	6.22E-3	6.38E-3	6.47E-3
k _{CA} (l/mol·min)	1.56E-4	1.64E-4	1.36E-4	1.52E-4
k _{CU} (l/mol·min)	1.28	1.33	1.43	1.34

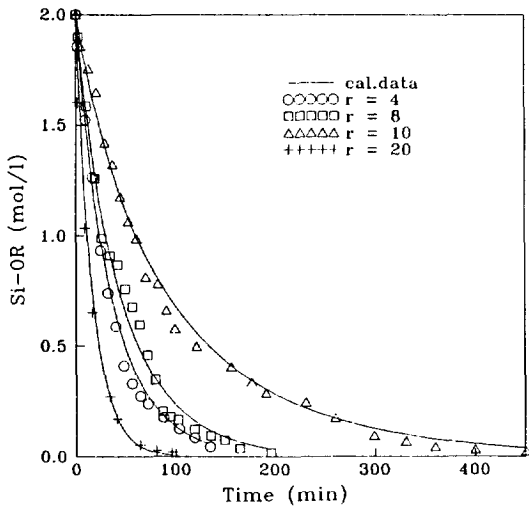


Fig. 3. Variations of Si-OR as a function of time with r.

따른 각 반응 속도 상수를 나타내고 있는데, 이 결과에 따르면 r값의 변화에 따라 각 반응 속도 상수들은 거의 영향을 받지 않으며, 따라서 본 연구에서 이용한 반응 속도 모델이 본 연구계에 적합하다는 것을 알 수 있다. Table 3의 결과에 따른 각 반응 속도 상수들을 살펴보면, 본 연구 조건에서 가수분해는 율속 단계이며, 알코올을 형성하는 축합중합보다는 물을 형성하는 축합중합 반응이 지배적임을 알 수 있다. 따라서 축합중합은 거의 물을 형성하는 축합중합에 의하여 수행되며, Si-OR의 감소는 주로 가수분해에 의하여 일어남을 알 수 있다. 식 (7)-(9)에 의하면, 물의 증가는 가수분해를 증가시키거나, 축합중합은 감소시킨다고 알려져 있다[10]. Fig. 3은 r값에 따른 Si-OR의 변화 곡선을 나타내고 있는데, r값이 증가함에 따라 Si-OR의 감소는 빠르게 일어나며, 이러한 결과로부터 물의 증가는 가수분해를 촉진시키는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 r의 변화에 따른 Si-O-Si의 변화를 나타내고 있는데, 이 결과에 의하면, r의 증가에 따라 축합중합 반응이 빨리 완결됨을 알 수 있다. 이러한 이유는, 본 연구계에서 가수분해가 율속 단계이며, 따라서 가수분해의 증가에 따라 축합중합 반응이 빨리 완결되는 것이라 사료된다.

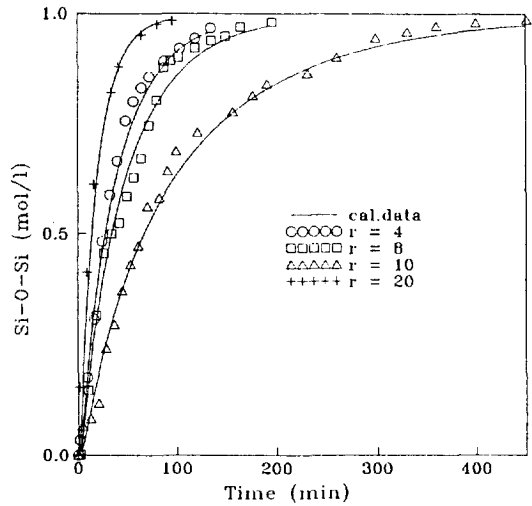
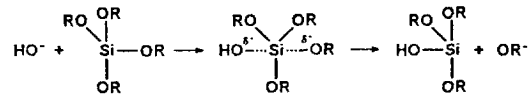


Fig. 4. Variations of Si-O-Si as a function of time with r.

4-2. 반응에 영향을 미치는 촉매의 효과

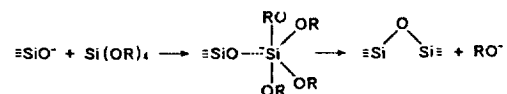
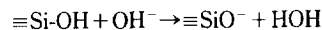
Fig. 5는 실험 조건 S5에 대하여 얻은 각 농도들의 반응 시간에 따른 변화 곡선이며, 일정 조건하에서 [NH₃] 농도를 변화시키면서 얻은 각 반응 속도 상수들을 Table 4에 나타내었다.

알칼리 조건하에서, 졸-겔 법에 따른 TEOS의 가수 분해는 OH⁻의 Si 원자에 대한 친핵성 치환반응(S_N-2)에 의하여 일어난다고 알려져 있다[12].



따라서 반응물중의 암모니아는 물을 해리시켜, 친핵성 수산기 이온(OH⁻)을 생성하는데, 이러한 암모니아 농도의 증가는 물의 해리를 촉진시킨다. 그러므로 Table 4의 결과와 같이 [NH₃] 증가에 따라 가수분해 속도 상수, k_H가 증가되는 것이라 사료되며, 이는 졸-겔 법에서 TEOS의 가수분해는 암모니아에 의한 촉매의 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

또한 알칼리 조건하에서 축합중합 반응 역시 S_N-2 반응으로 알려져 있다[12].



여기서, R=H, C₂H₅, OSi

즉, 가수분해된 Si 원자가 OH⁻에 의하여 탈양성자화

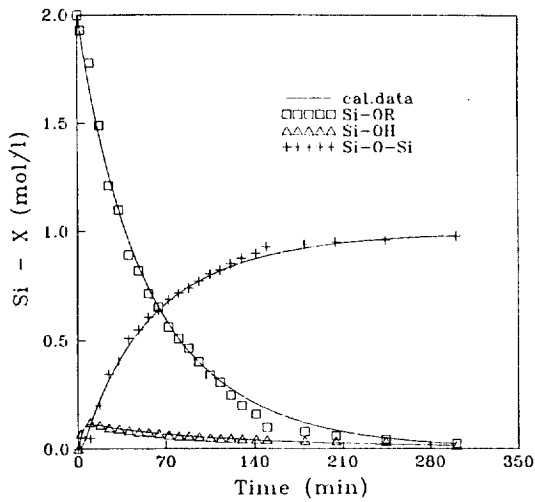


Fig. 5. Variations of remaining groups as a function of time for S5.

Table 4. Reaction rate constants for different concentrations of NH₃

[NH ₃](mol/l)	1.5	2.0	2.5	3.0
k _H (l/mol·min)	4.16E-3	6.22E-3	7.13E-3	8.69E-3
k _{CA} (l/mol·min)	2.67E-2	1.64E-4	5.19E-5	9.94E-6
k _{CW} (l/mol·min)	8.65E-1	1.33	1.83	2.15

(deprotonation)되며, 탈양성자화된 SiO⁻가 Si를 친핵성 공격을 하므로서 축합중합 반응이 수행된다고 알려져 있다. Table 4에 따르면, 일정 조건하에서 물을 형성하는 축합중합 반응 속도 상수 k_{CW}가 알코올을 형성하는 축합중합 반응 속도 상수 k_{CA}보다 큰 값을 갖는데, 이러한 이유는 탈양성자화된 SiO⁻가 Si를 공격함에 따라 OR기 보다는 전기 음성도가 더욱 큰 OH기가 상대적으로 떨어져 나가기 쉽기 때문이라 사료된다. 또한 [NH₃]가 증가함에 따라, 가수분해 속도가 증가하므로, Si 원자 주위에 대하여 OR에서 OH로의 치환이 더욱 많이 일어나게 되며, 따라서 Si 원자 주위의 전자 끌기(electron-withdrawing) 현상과 용액내 OH⁻ 이온의 증가에 의하여 Si의 탈양성자화가 잘 일어난다. 그러므로 [NH₃] 증가에 따라 축합중합 반응도 증가되는 것이라 사료되며, Table 4의 결과에서도 알 수 있듯이 [NH₃] 증가에 따라 k_{CW}가 증가한다. 그러나 알코올을 형성하는 축합중합 반응 속도 상수 k_{CA}는 감소한다. 수산화 이온(OH⁻)은 에톡시화 이온(C₂H₅O⁻)보다 전기 음성도가 크고, 따라서 수산화 이온과 훨씬 더 잘 결합한다. 즉, 용액내 OH⁻ 이온의 증가에 따라 전기 음성도 차이에 의하여 에톡시화 이온이 떨어져 나가기 어려워지며,

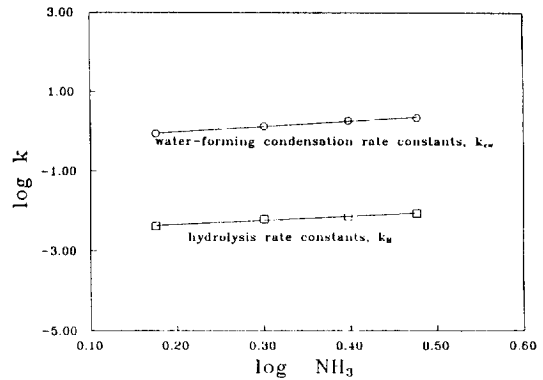


Fig. 6. Relationships between rate constants and ammonia concentrations.

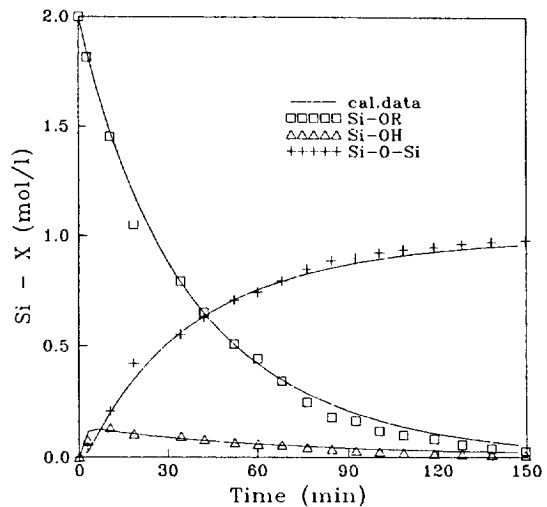


Fig. 7. Variations of remaining groups as a function of time for S8.

따라서 k_{CA}는 감소하는 것이라 사료된다.

Fig. 6은 각 반응 속도 상수들과 [NH₃]와의 상관 관계를 나타내고 있는데, 이 결과에 따르면, 본 연구 조건에서의 가수 분해와 축합중합 반응은 촉매 농도에 거의 1차로 비례함을 알 수 있다.

$$\log k_H = 1.03 \times \log[NH_3] - 2.55$$

$$\log k_{CW} = 1.34 \times \log[NH_3] - 0.289$$

4-3. 반응에 영향을 미치는 온도의 효과

Fig. 7은 실험 조건 S8에 대한 각 농도들의 변화곡선이며, Table 5는 온도 변화에 따른 각 반응 속도 상수를 나타내고 있다. 이 결과에 따르면, 온도의 증가는 각 반응을 빠르게 진행한다.

각 반응의 활성화 에너지를 구하기 위하여 Arrhenius

Table 5. Reaction rate constants for different temperatures

T(°C)	25	30	35	45
$k_H(l/mol \cdot min)$	6.22E-3	7.31E-3	8.41E-3	1.18E-2
$k_{CA}(l/mol \cdot min)$	1.64E-4	4.12E-4	6.38E-4	9.26E-4
$k_{CW}(l/mol \cdot min)$	1.33	1.56	1.74	1.98

식을 도입하면 다음과 같다.

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

Fig. 8은 Table 5의 결과에 따른 $\ln k$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타내고 있으며, 직선 기울기로부터, 본 실험조건하에서 TEOS의 가수분해에 대한 활성화 에너지는 5.99 kcal/mol, 알코올을 형성하는 축합중합에서는 15.4 kcal/mol 그리고 물을 형성하는 축합중합에서는 3.69 kcal/mol이었다. 이 값들을 M. W. Colby 등[14]에 의하여 조사된 값들과 비교하여 보면(Table 6, 7 참조), 각 반응에 대한 활성화 에너지는 약간의 차이를 보이고 있는데, 이러한 이유는 촉매의 종류와 반응물(e.g. TEOS, H₂O, EtOH) 농도에 따른 결과라고 사료된다.

4-4. 반응에 영향을 미치는 용매의 효과

Fig. 9는 프로판올을 용매로 사용하여 얻은(S12) 각 성분들의 변화 곡선이다. 이 경우에는 Fig. 2와는 달리 용매 변화에 기인하여 에스테르 교환반응에 의한 [Si-OR']가 형성됨을 알 수 있으며, 따라서 TEOS와 다른 알킬 그룹을 갖는 용매는 에스테르 교환반응(transesterification)을 일으킴을 알 수 있다. Table 8은 용매 변

Table 6. Previous works on temperature effects[14]

System	Comments
Tetraethoxysilane	Activation energy for hydrolysis equal to 6.8 kcal/mole
Tetraethoxysilane, HCl	Activation energy for polycondensation varies from 9 to 18 kcal/mole depending on the water concentration
Tetraethoxysilane, HCl and NH ₄ OH	Activation energy for hydrolysis equal to 6.3 kcal/mole
Silicic acid	Activation energy for polycondensation 8.0 to 30.5 kcal/mole, various condensation

Table 7. Systems and their polycondensation activation energies[14]

System	Activation energy	Temperature range
1 TMOS : 4 MeOH : 4 H ₂ O	14.63	25-70
1 TMOS : 4 MeOH : 4 H ₂ O 0.05 HCl	10.54	4-65
1 TMOS : 4 MeOH : 4 H ₂ O 0.05 HF	9.10	0-54
1 TEOS : 4 EtOH : 4 H ₂ O	4.64	40-70
1 TEOS : 4 EtOH : 4 H ₂ O 0.05 HCl	13.19	25-70
1 TEOS : 4 EtOH : 4 H ₂ O 0.05 HF	14.62	4-70
1 TEOS : x EtOH : 3 H ₂ O 0.05 HF	14.53	40-70
1 TEOS : x EtOH : 3.5 H ₂ O 0.05 HF	19.31	40-70

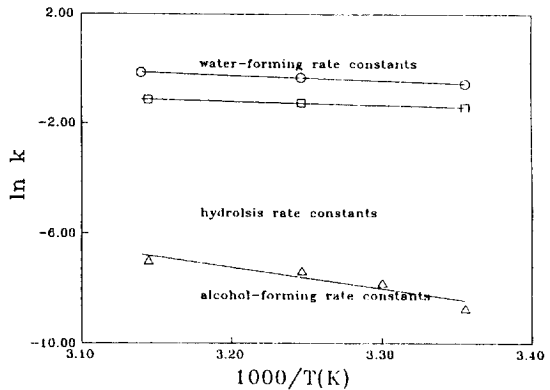
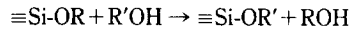


Fig. 8. A plot of Arrhenius equation for hydrolysis alcohol-forming and water-forming condensation of TEOS in basic conditions.

화에 따른 각 반응 속도 상수들을 나타내고 있다.

일반적으로 에스테르 교환반응은 친핵성 치환반응에 의하여 일어난다[12].



즉 이 반응은 입체 효과(steric effect)에 영향을 받는다고 알려져 있는데, 본 연구의 결과(Table 8)에서도 알 수 있듯이, 프로판올 보다는 메탄올에서 에스테르 교환반응이 더욱 빠르게 일어남을 알 수 있다. 용매가 메탄올인 경우에 Si-OC₂H₅와 Si-OCH₃에 대한 가수분해 반응 속도 상수는 Si-OCH₃인 경우에 더욱 큰 것을 알 수 있으며, 프로판올인 경우에는 Si-OC₃H₇보다 Si-OC₂H₅

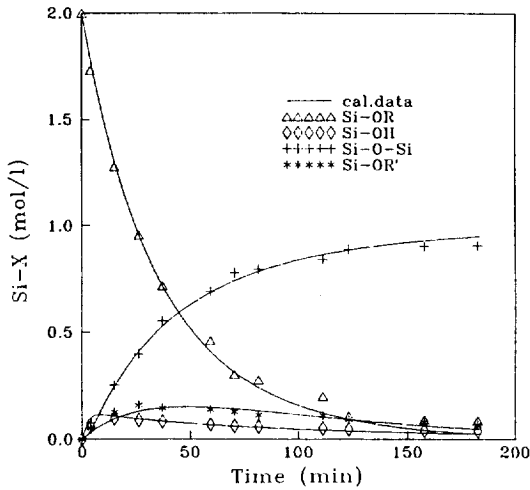


Fig. 9. Variations of remaining groups as a function of time for S12.

Table 8. Reaction rate constants for different solvents

Solvent	Methanol	Ethanol	Propanol
k_T	3.22E-3	-	6.49E-4
k_{HR}	9.37E-3	6.22E-3	5.08E-3
$k_{HR'}$	1.88E-2	-	4.46E-3
k_{CAR}	7.85E-5	1.64E-4	4.35E-2
$k_{CAR'}$	4.18E-2	-	7.31E-4
k_{CW}	1.75	1.33	1.01

인 경우가 가수분해 속도 상수가 더욱 큰 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 알코올을 형성하는 축합중합 반응에서도 같은 결과를 가지며, 따라서 알칼리 조건하에서 가수분해 반응과 축합중합 반응은 입체 효과에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 또한 메탄올, 에탄올 그리고 프로판올 용매에 대하여 Si-OC₂H₅의 가수분해 반응과 물을 형성하는 축합중합 반응 속도 상수는 용매의 분자량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 이유는 알코올의 분자량이 증가함에 따라 carbonium ion의 안정도가 증가하기 때문이다[15]. 즉 알코올은 양성자성 용매(protic solvent)이며 따라서 OH⁻ 이온을 용매화(solvation)시키는 능력이 있다. 그러므로 carbonium ion의 안정도 증가는 OH⁻ 이온을 용매화시키는 능력을 증가시키므로 용액내 OH⁻ 이온의 활동을 감소시키기 때문이라 사료된다.

Si-OC₂H₅에 대한 알코올을 형성하는 축합중합 반응 속도 상수에 대한 결과를 살펴보면, 용매의 분자량 증가에 따라 반응 속도 상수값들이 증가함을 알 수 있는데, 이것은 앞서서도 설명한 바와 같이 용매 분자량 증가에 따른 carbonium 이온의 안정도 증가는 용액내 OH⁻

이온을 용매화시키고 따라서 전기 음성도가 낮은 에톡시화 이온이 상대적으로 용액내로 떨어져 나가기 쉽기 때문이라 사료된다.

5. 결 론

(1) 본 연구 조건에서 가수분해는 율속 단계이며, 알코올을 형성하는 축합중합 보다는 물을 형성하는 축합중합 반응이 지배적이다.

(2) 가수분해와 물을 형성하는 축합중합 반응 속도 상수는 암모니아 농도 증가에 따라 커지며, 다음과 같은 상관 관계식을 얻었다.

$$\log k_H = 1.03 \times \log [\text{NH}_3] - 2.55$$

$$\log k_{CW} = 1.34 \times \log [\text{NH}_3] - 0.289$$

(3) 본 연구에서 설정한 온도 범위에서 얻은 각 반응의 활성화 에너지는 다음과 같다.

- hydrolysis reaction: 5.99 kcal/mol
- alcohol-forming condensation reaction: 15.4 kcal/mol
- water-forming condensation reaction: 3.69 kcal/mol

(4) 용매의 변화에 따라 TEOS의 에스테르 교환반응이 일어나며, 이에 따른 결과로 생기는 입체 효과(steric effect)와 용매 분자량에 따라 OH⁻ 이온을 용매화시키는 능력은 각 반응 속도에 영향을 미친다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다

사용기호

- M : metal or metalloid
- R : alkyl group
- OR : alkoxy group
- ≡Si-OR : silane bond
- ≡Si-OH : silanol bond
- ≡Si-O-Si : siloxane bond
- r : H₂O/TEOS molar ratio
- [H₂O] : moles of H₂O per unit volume at time t [mol/l]
- [ROH] : moles of ROH per unit volume at time t [mol/l]
- [TEOS] : moles of TEOS per unit volume at time t [mol/l]

k_H	: hydrolysis rate constant [$l/mol \cdot min$]
k_{CA}	: alcohol-forming condensation rate constant [$l/mol \cdot min$]
k_{CW}	: water-forming condensation rate constant [$l/mol \cdot min$]
k_T	: transesterification rate constant [$l/mol \cdot min$]
k_{HR}	: hydrolysis rate constant of Si-OR [$l/mol \cdot min$]
k_{HR}'	: hydrolysis rate constant of Si-OR' [$l/mol \cdot min$]
k_{CAR}	: alcohol-forming condensation rate constant of Si-OR [$l/mol \cdot min$]
k_{CAR}'	: alcohol-forming condensation rate constant of Si-OR' [$l/mol \cdot min$]
a	: no. of unreacted ethoxy group per No. of Si
b	: no. of unreacted hydroxyl group per No. of Si
n	: No. of moles of Si
T	: temperature
k_0	: frequency factor
E	: activation energy [$kcal/mol$]
g	: gas constant [$1.987 cal/mol \cdot K$]

참고문헌

- Schmidt, H.: *J. Non-crystalline Solids*, **100**, 51(1988).
- Jeffrey Brinker, C. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science", Academic Press, Inc. (1990).
- Bradley, D. C.: "Metal Alkoxides". Academic Press, London (1978).
- Nogami, N. and Moriya, Y.: *J. Non-crystalline Solids*, **37**, 191(1980).
- Schaefer, D. W. and Keefer, K. D.: *J. Non-crystalline Solids*, **48**, 47(1982).
- Sakka, S. and Keefer, K. D.: "Better Ceramics through Chemistry", eds. Brinker, C. J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R.: North-Holland, New York (1984).
- Sakka, S., Makita, K. and Yamamoto, Y.: *J. Non-crystalline Solids*, **63**, 223(1984).
- Werner, S. and Arthur, F.: *J. of Colloid and Interface Sci.*, **26**, 62(1968).
- Assink, R. A. and Kay, B. D.: *J. Non-crystalline Solids*, **99**, 359(1988).
- Sakka, S. and Keefer, K. D.: "Better Ceramics through Chemistry", eds. Brinker, C. J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R., North-Holland, New York (1984).
- Boilot, J. P. and Colomban, P.: "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes", eds., Klein, L. C., Noyes Pub., New Jersey, 303(1986).
- Brinker, C. J.: *J. Non-crystalline Solids*, **100**, 31(1988).
- Aelion, R., Hoebbel, A. and Eirich, F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705(1950).
- Colby, M. W., Osaka, A. and Mackenzie, J. D.: *J. Non-crystalline Solids*, **99**, 31(1988).
- Morrison, R. T. and Boyd, R. N.: "Organic Chemistry", Allyn & Bacon, Boston, (1966).