

저온 초임계 건조 공정을 이용한 Resorcinol/Formaldehyde계 유기 에어로겔의 제조

송재화 · 이해준 · 김중현
연세대학교 화학공학과

Synthesis of Resorcinol/Formaldehyde Organic Aerogels by Low Temperature Supercritical Drying Process

Jae-Hwa Song, Hae-Joon Lee and Jung-Hyun Kim
Department of Chemical Engineering, Yonsei University

초 록 본 연구에서는 resorcinol과 formaldehyde를 이용하여 수상에서 축중합시켜 겔을 만든 후 저온 초임계 건조 공정을 이용하여 겔 구조의 변형없이 용매를 제거하여 내부 표면적이 크고(600~1000m²/g) 미세 기공 구조를(≤100nm) 가지는 유기 에어로겔을 제조하였다. 기공 크기나 표면적과 같은 에어로겔의 최종 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 고형분의 농도(2~5%)를 변화시켜 실험한 결과 초기 반응조건이 반응시간 및 최종물성에 중요한 변수가 됨을 알 수 있었다. 또한 제조된 에어로겔에 100~300℃까지 온도를 가하며 표면 특성을 분석한 결과 열을 가함에 따라 기공의 크기가 커지고 표면적이 감소됨을 관찰할 수 있었다.

Abstract Organic aerogel, with large inner surface(600~1000m²/g) and ultrafine pore structure(≤100nm), was prepared by sol-gel process. The aerogel was prepared by condensation polymerization of resorcinol and formaldehyde in an aqueous media followed solvent extraction using supercritical drying process without changing its structure. The effects of the reaction conditions, such as the amount of solids content(2~5%), on the final properties of aerogel were investigated. Initial reaction conditions were found to be important factor to the properties of aerogels, especially surface area and pore size. Also, in order to investigate the thermal properties of aerogel, surface characteristics was analyzed in the range of 100~300℃. As temperature rose, the pore size was increased and the surface area was reduced.

1. 서 론

에어로겔은 저밀도, 높은 다공성으로 인해 매우 큰 내부 표면적을 가지고 있는 물질로서, 1931년 Kistler에 의해 처음으로 만들어졌다¹⁾. 이러한 에어로겔은 졸-겔 공정에 의해 만들어지며 용매를 함유하고 있는 습윤겔 상태에서 초임계 유체로 건조하여 구조의 변형 없이 용매를 제거하여 제조된다^{2,3)}.

에어로겔은 단열재로 사용되고 있는 기존의 폴리우레탄 발포재 또는 무기계 단열재 등의 대체 재료로 사용될 수 있고, 화학 촉매, 이온 교환 수지, 입자 가속기, 소음제거, 압전소자,

단열유리 및 방출 조절 약품 소재 등 다양한 응용 범위를 가지고 있다²⁾.

기존의 발포형 단열재는 비교적 밀도가 크기 때문에 100kg/m³ 이하의 저밀도용으로는 사용될 수 없고, 기공 크기가 커서 열전도도를 낮추는데 한계가 있으므로 초단열용 재료로는 사용이 어려웠다. 이를 위해 단열용 재료로서 무기 및 유기 에어로겔의 연구가 진행되고 있다⁴⁾.

지금까지 연구된 무기 에어로겔 중에서 단열 효과가 가장 우수한 실리카 에어로겔은 상온, 공기 중에서 밀도가 120kg/m³일 때 총괄 열전도도가 0.013W/m·k로서 기존의 섬유나 발포 형태의 단열재보다 약 2배 이상의 단열

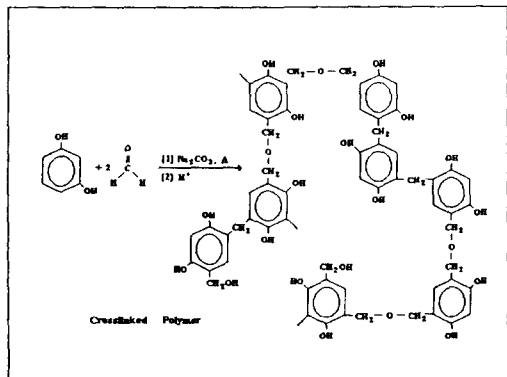


Fig. 1. Crosslinked polymer(resorcinol-formaldehyde).

효과를 보이고 있다. 하지만 유기 에어로겔에 비해서는 일반적으로 단일 성능이 떨어지며 구조면에서도 깨지기 쉬운 취약한 점을 보이고 있다. 또한 저밀도용 응용을 위해서는 원자번호 z 가 8 이하여야 하는데, 실리카계 에어로겔은 Si의 z 값이 14로 유기 에어로겔에 비해 고밀도와 높은 열전도도를 가지게 된다. 반면 유기 에어로겔의 경우 구조의 대부분을 구성하고 있는 탄소의 z 값이 6이며, 나머지 원소인 수소, 산소도 1과 8로, 작은 기공 크기를 갖기에 적합하고 무기 에어로겔에 비해 낮은 열전도도를 가지므로 초단열재료로의 응용에 더욱 적합하다⁵⁾.

이러한 유기 에어로겔은 최근에 와서야 개발되기 시작했으며 1984년 미국의 L.L.N.L(Lawrence Livermore National Laboratories)에서 시작되었다. 이 중 resorcinol-formaldehyde계 에어로겔은 Fig. 1과 같이 실리카계 에어로겔과 가장 유사한 반응으로, 염기 촉매에 의해 수상에서의 축중합 반응으로 겔 형태의 구조를 가지며 Fig. 2에서와 같이 이산화탄소를 초임계 유체로 사용하여 저온에서 용매를 추출하여 초임계 상태에서 구조의 변형 없이 에어로겔을 만들게 된다^{5~12)}.

이와 같은 에어로겔을 합성하는데 있어 사용되는 졸-겔 공정의 주요 변수로는 단량체 용액의 종류, 물과 단량체의 비율, 그리고 반응 용액의 pH 등이다. 특히 반응 용액의 pH 변화는 가수분해와 축중합 반응의 반응 속도를 변화시킬 수 있으며, 또한 반응 기구(reaction mechanism)조절도 가능하다. pH가 2 정도의 산 분위기에서는 가수분해 반응이 빠르게

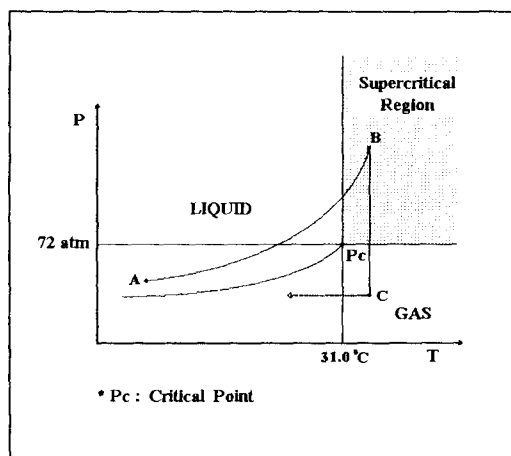


Fig. 2. Solvent extraction under supercritical condition.

이어나므로 겔은 고분자 형태의 미세구조를 이루며 이들은 건조 과정에서 염기 분위기에서 생성된 겔보다 수축이 많이 일어난다¹³⁾.

pH가 9 부근의 염기 분위기에서는 중합 반응이 보다 빠르게 일어나므로 monomer-cluster 성장에 의하여 가지가 매우 발달한 형태의 구조로 성장을 하게 된다. 이러한 염기 분위기에서 성장한 겔의 미세구조는 콜로이드 형태의 입자가 생성되며 입자간의 가교로 인한 그물 구조를 생성하게 된다. 또한 촉매와 고형농도비의 영향에 따라 cell의 크기와 밀도가 결정된다. 이러한 구조를 가진 물질을 습윤겔이라 부르며, 이러한 습윤겔 상태의 미세구조는 에어로겔의 투명도 및 밀도와 구조 등 최종물성에 매우 중요한 영향을 미치게 된다^{14~18)}.

본 연구에서는 resorcinol-formaldehyde계 유기 에어로겔을 합성하였으며, 이러한 에어로겔의 구조에 중요한 변수 중의 하나인 고형농도비에 의한 내부 표면적 및 구조의 형태와 열적 특성 등의 최종 물성 변화를 관찰함으로써, 졸-겔 공정 및 초임계 유체 건조 공정의 최적화와 앞으로 계속 연구될 다양한 유기계 에어로겔의 제품화 연구에 있어 중요한 기초 자료로 삼고자 하였다.

2. 실험 방법 및 장치

실험 재료

단량체로는 Yakuri Pure Chemical에서 생산된 resorcinol과 Duksan Pharmaceutical에서 생

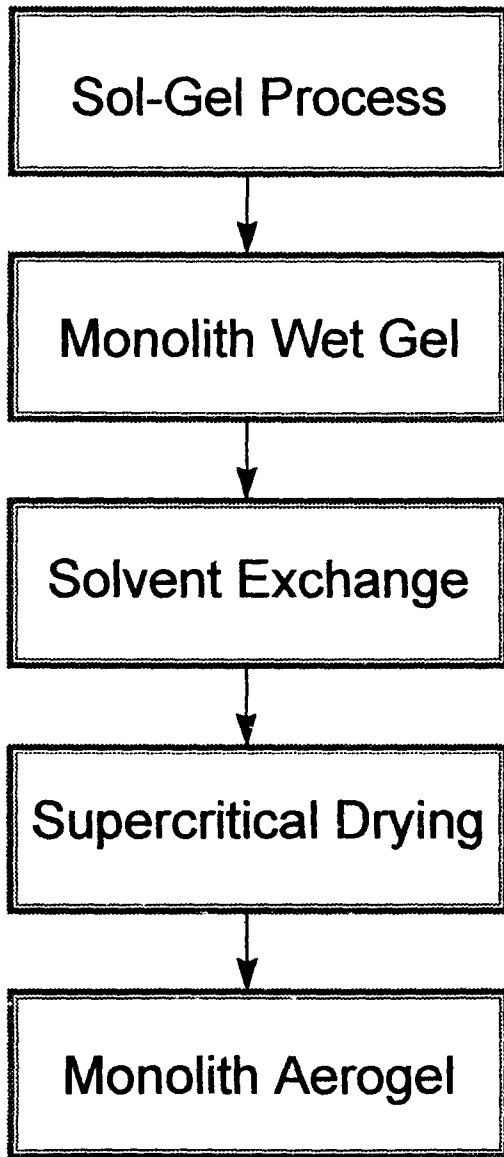


Fig. 3. General synthesis method.

산된 formaldehyde(37.5% 수용액)를 사용하였고, 촉매로는 Junsei Chemical에서 생산된 Na_2CO_3 를 사용하였다. Solvent exchange 단계에서는 acetone을 사용하였고, 초임계 유체로는 액체 이산화탄소를 사용하였다. 단량체 용액에 사용한 물은 Aqua Sense사의 Ultra Pure Water System을 사용하여 이온을 제거한 후 증류시켜 사용하였다.

실험 방법

중합 조건을 설정하고 촉매와 고형 농도비,

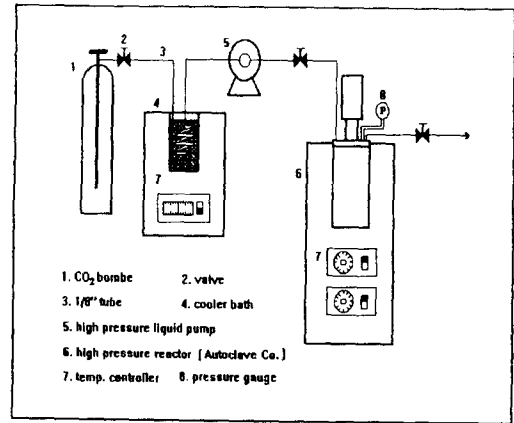


Fig. 4. Schematic diagram of CO_2 supercritical drying system.

pH에 따른 물성의 변화를 살펴보기 위하여 ampule(10cm^3 capacity)을 사용하여 중합하였다. 그리고 만들어진 습윤겔을 구조의 변형 없이 건조하기 위하여 초임계 건조용 고압 반응기(Autoclave Engineering Co.)를 이용하여 실험하였다. Fig. 3, 4에 겔의 제조와 초임계 건조 공정의 개략도를 나타내었다.

습윤겔의 합성

적량의 단량체와 촉매를 초순수에 용해시켜 ampule에 넣고 공기와 접촉하지 못하도록 torch로 가열하여 밀봉하였다. 이때 고형분의 농도비를 변화시켜 이에 따른 물성을 보고자 하였으며, 중합 조건은 Table 1에 나타내었다.

밀봉된 ampule을 $80\sim 85^\circ\text{C}$ oven에 넣어서 7일간 겔화시킨 후 ampule에서 꺼내어 trifluoroacetic acid 용액(0.125wt%, pH=1.9)에 넣어 3일간 교반하며 숙성시킨다. 숙성이 끝난 후 습윤겔 내에 있는 물을 초임계 건조가 용이한 acetone으로 바꾸어 준다. Solvent exchange는 비이커에 습윤겔을 넣고 acetone을 가득 채워 45°C 에서 4일간 교반하였다.

초임계 유체를 이용한 습윤겔의 건조

고압 반응기의 자켓에 습윤겔을 넣고 밀봉을 한 후, 입구 밸브를 열어 액체 이산화탄소로 반응기 내의 겔이 액체 이산화탄소에 완전히 잠기도록 반응기를 완전히 채운다. 펌프로 이산화탄소를 가압하여 반응기내의 압력을 900psi 이상으로 올려 4시간 정도 교반 후 출구 밸브를 열어 용매를 함유하고 있는 이산화

Table 1. Basic recipe for preparing monolith aerogels.

water	resorcinol (Mw:110.11)	formaldehyde (Mw:30.03)	Na ₂ CO ₃ (Mw:105.99)	Solids content (wt%)
891.04g	32.93g	47.00g	0.15g	5.12
912.53g	26.42g	37.52g	0.12g	4.16
924.04g	19.82g	28.83g	0.10g	3.16
968.06g	13.21g	18.67g	0.06g	2.03

탄소를 빼준다. 이러한 작업을 하루에 6시간 이상 3일간 진행하여 습윤겔내의 용매를 완전히 제거시킨다. 용매를 완전히 제거한 후 이산화탄소를 넣어 주고 이산화탄소의 임계점인 32℃, 1100psi 이상의 영역으로 온도와 압력을 올려서 초임계 상태를 만들어준 후 온도를 유지시키며 천천히 감압하여 반응기 내부의 이산화탄소를 서서히 빼주면서 압력을 상압까지 내리면 초임계 건조가 완료되며, 완전 건조된 에어로겔이 제조된다.

분석 방법

겔화 시간 측정

Resorcinol/formaldehyde 수용액의 겔화 시간을 반응온도, 고형분 농도비 및 촉매의 함량에 따라 관찰하였다. 겔화는 건조 오븐에서 각각 70, 85℃를 유지하며 진행하였다. 고형분 농도비는 2~5wt%로 변화시켰으며, 촉매의 함량은 고형분 농도비를 5wt%로 고정시킨 후, resorcinol/Na₂CO₃의 몰비를 50~300로 변화시켜 그 영향을 살펴보았다. 겔화 점은 용액의 유동성이 없어지는 점으로 정하여 겔화 시간을 측정하였다.

FT-IR에 의한 정성 분석

에어로겔의 화학적 결합을 정성적으로 알아보기 위해 반응이 완료되었나를 알아보기 위하여 FT-IR(Shimadzu IR-440)을 사용하여 흡수 스펙트럼을 조사하였다. 에어로겔을 KBr 가루와 혼합하여(KBr 100mg + 시료 1mg) pellet을 제작하여 이를 측정하였다.

표면적 및 기공 크기 분석

B.E.T.(FISONS SORTOMATIC 1990)를 이용하여 에어로겔의 표면적과 기공의 크기 및 분포를 측정하였다. 시료를 뷰렛에 넣고 12시간 동안 진공에서 70℃로 전처리한 후 질소를 이용하여 흡착과 탈착을 하며 표면적을 측정하였다.

에어로겔의 표면 분석

SEM(JEOL JSM-541 LV)을 이용하여 에어로겔의 파단면을 관찰하여 에어로겔의 미세구조를 살펴보았다. 제조된 에어로겔을 잘라 시편에 올려놓고 3분간 gold coating으로 표면처리후 3만 배의 배율로 관찰하였다.

열적특성 분석

에어로겔의 열적특성을 알아보기 위하여 TGA (Polymer Laboratories PL-TGA)를 사용하여, 승온속도 5℃/min으로 온도를 올려주며 질소 분위기에서 질량의 감소도를 측정하였다. 또한, 에어로겔을 100, 200, 300℃에서 각각 12시간씩 열처리한 후 표면의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

겔화 시간

Fig. 5는 고형분 농도를 변화시키면서 resorcinol/formaldehyde 수용액(R/C 몰비:200)의 겔화 시간을 관찰한 결과이다. 졸 상태의 용액이 유동성이 없어지는 점을 겔화 점으로 가정하고 시간에 따라 시료를 관찰한 결과 고형분 농도가 감소함에 따라 겔화 시간이 증가함을 알 수 있었다. 이는 올리고머 분자의 -OH기가 결합할 확률이 상대적으로 감소하게 되어 겔화가 지연되는 것으로 추정된다.

Fig. 6은 고형분 농도를 5wt%로 고정하고, resorcinol과 촉매인 Na₂CO₃의 몰비를 변화시키면서 겔화 시간을 관찰한 결과이다. 반응 온도에 관계없이 R/C의 몰비가 200에서 반응이 가장 빨리 진행되는 것으로 보아 이 점이 resorcinol과 formaldehyde 겔화 반응의 최적 촉매비임을 알 수 있었다.

또한, Fig 5, 6에서 공통적으로 반응 온도가 70℃인 경우에 비해 85℃인 경우 겔화 시간의 편차가 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 고온일수록 반응이 빨리 진행되어 다른 인자들에 의한 영향을 감소시키는 것으로 생각

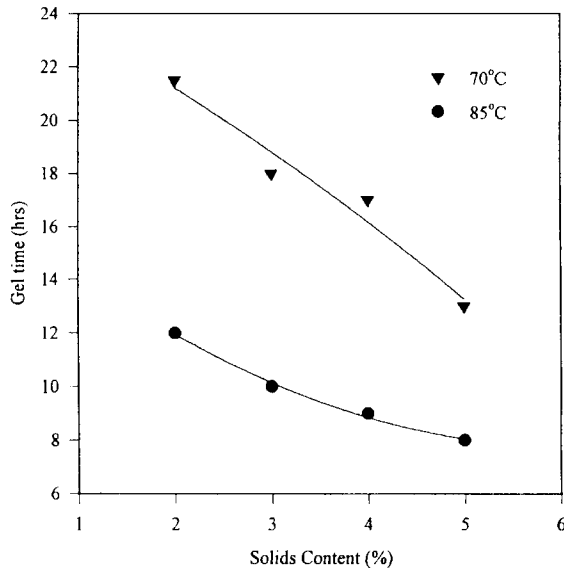


Fig. 5. Dependence of gel time on the solids content.

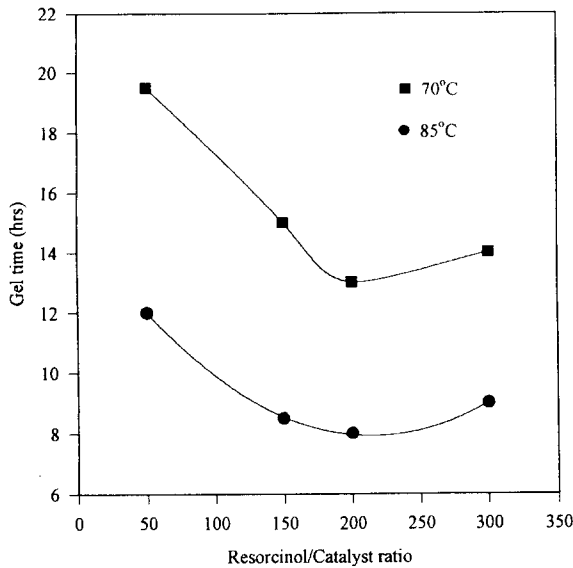


Fig. 6. Dependence of gel time on the resorcinol/catalyst ratio.

된다.

조업 상태의 영향

초임계 건조시 습윤겔내의 용매를 이산화탄소로 치환하는 과정에서의 급격한 온도와 압력의 변화에 의해 최종적인 에어로겔의 형상이 변형되었는데, 이에 관한 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 부서진 형태인 (a)에 비해 (b)는

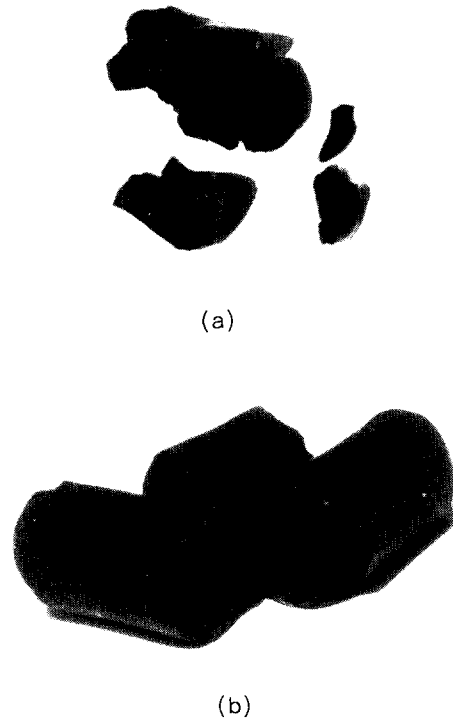


Fig. 7. Photograph of aerogels; (a) broken shape (b) original shape.

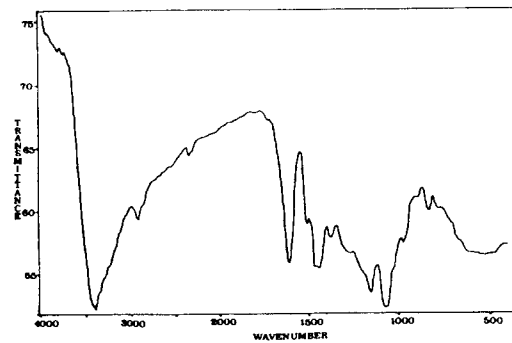


Fig. 8. FT-IR spectrum of aerogel.

거의 완전한 습윤겔의 형상을 유지하고 있다. 이는 고압반응기 내부에서 용매와 이산화탄소를 배출하는 과정에서 미세하게 조건을 변화시킨 관계로 겔에 하중이 없었기 때문이라고 생각된다.

에어로겔의 정성분석

Fig. 8은 제조된 에어로겔을 FT-IR을 이용하여 정성 분석한 결과이다. FT-IR band에서 1222와 1092cm⁻¹ 부근에서 나타나는 C-O-C

Table 2. Surface area measured by B.E.T.

Solids content (wt%)	Surface area (m ² /g)
5	692
4	832
3	840
2	948

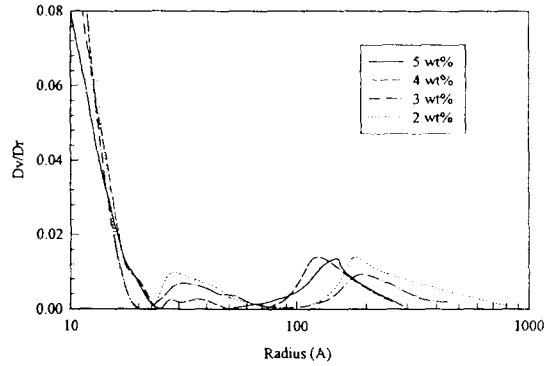


Fig. 9. Pore size distribution by B.E.T.

peak와 1720~1740cm⁻¹에서 나타나는 formaldehyde의 C=O bond peak가 나타나지 않는 것으로 보아 반응이 완결되었음을 알 수 있었다. 또한 -OH기가 뚜렷하고 크게 나타나는 것으로 보아 이산화탄소를 이용하여 저온에서 초임계 건조된 유기 에어로겔은 친수성임을 확인할 수 있었다.

고형 농도비의 영향

Table 2와 Fig. 9는 고형분 농도를 바꾸며 실험한 결과, 표면적 및 기공 크기의 변화를 나타낸 것이다. 고형분 농도비가 낮아짐에 따라 표면적이 증가하는 현상을 나타내었으며, 기공 크기는 직경 140Å 이하의 미세 기공 peak가 커지는 결과를 나타내었다. Fig. 10은 고형분 농도가 5wt%와 2wt%인 경우의 에어로겔의 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 사진에서 보는 바와 같이 고형분의 농도가 높은 경우는 전체적으로 에어로겔의 표면이 밀도가 높음을 알 수 있고, 고형분 농도가 낮아짐에 따라 좀더 porous한 구조를 보임으로 보아 초기반응에서의 고형분 농도비가 에어로겔의 표면적에 큰 영향을 주는 인자임을 알 수 있었다.

에어로겔의 열적특성

TGA를 이용하여 분석한 유기 에어로겔의

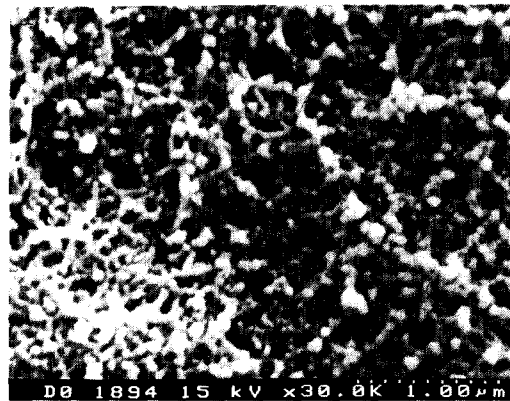


Fig. 10. SEM of aerogels; (a) solids content=5wt% (b) solids content=2wt%.

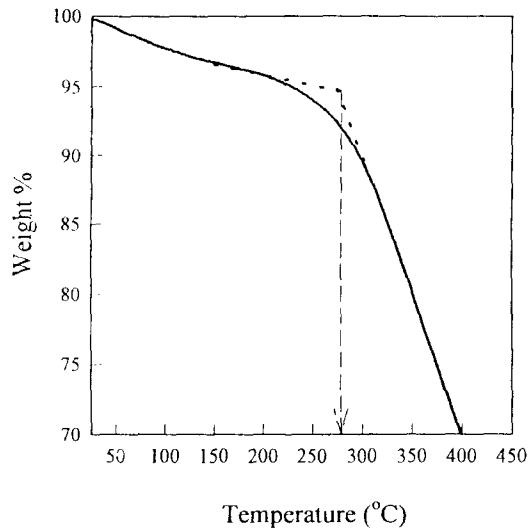
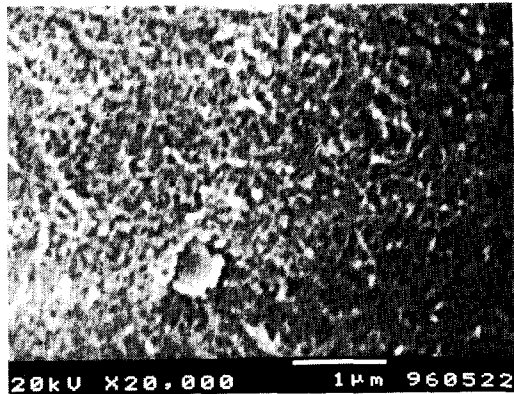
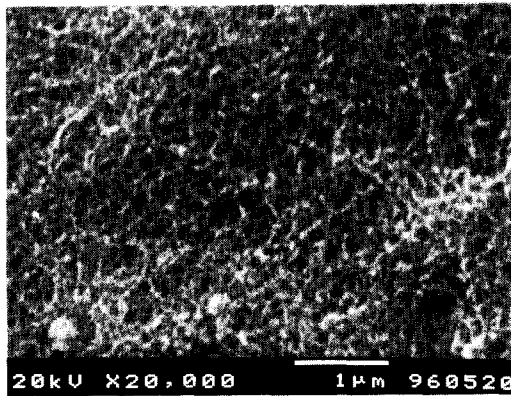


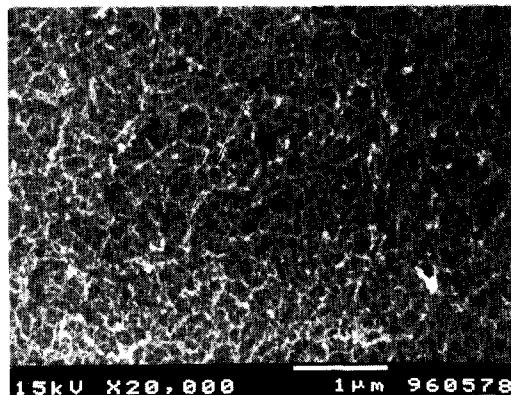
Fig. 11. TGA analysis of aerogel.



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. SEM of aerogels sintered at the various temperatures; (a) 100°C (b) 200°C (c) 300°C.

열적 특성을 Fig. 11에 나타내었다. 약 250°C 부근에서 급격히 중량 감소가 되는 것으로 보아 이 점에서 구조의 변형이 일어난다고 예상되었다. 이로써 유기 에어로젤은 500°C 이상에서도 무게의 변화를 크게 보이지 않는 무기 에

어로젤에 비하여 낮은 열적 특성을 가짐이 판명되었다. 또한 100°C까지 온도를 올리는 동안에 무게 변화율이 10% 이상 나타나는 것은 에어로젤의 표면에 흡착되었던 물들이 탈착되어 나가기 때문이다. Fig. 12는 고형분 농도 3wt%인 에어로젤을 100, 200, 300°C에서 각각 12시간씩 열처리한 후 표면의 변화를 SEM으로 관찰한 결과로서, 온도를 올림에 따라 조금씩 기공 크기가 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서는 졸-겔 공정을 이용하여 monolith type의 resorcinol/formaldehyde 습윤젤을 제조하였으며, 이산화탄소를 이용한 저온 초임계 건조를 통하여 내부 표면적이 크고 미세 기공을 가진 에어로젤을 제조하였다. 고형 성분비 및 촉매 함량의 변화에 따른 졸 용액의 겔화 시간은 고형 성분비가 높아질수록 짧아졌으며, resorcinol/catalyst 몰비가 200일때 가장 빠른 반응시간을 보였다. 에어로젤의 B.E.T. 분석결과 고형 성분비가 낮아짐에 따라 내부 표면적이 증가함을 알 수 있었다. TGA 분석결과 250°C 부근에서 급격한 중량 감소를 보였으며, 100, 200, 300°C에서 각각 12시간씩 열처리한 후 표면의 변화를 SEM으로 관찰한 결과 온도가 높아짐에 따라 조금씩 기공 크기가 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호:95-0300-14-01-3)에 의한 것으로 한국과학재단에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. S. Kistler, Nature, **127**, 741 (1931).
2. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich ed., "Better Ceramics Through Chemistry II", Materials Research Society, Pittsburgh (1986).
3. L. W. Hrabesh, MRS Bulletin, **15**, 12 (1990).
4. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *ibid.*, **70**, 301 (1985).
5. R. W. Pekala, U. S. Patent 4,873,218 (1989).

6. R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1284 (1989).
7. X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C. T. Alviso, and R. W. Pekala, *J. Non-Cryst. Solids*, **188**, 226 (1995).
8. R. W. Pekala and F. M. Kong, *J. Phys. Colloq, Suppl.*, **50**, C4 (1989).
9. R. W. Pekala and F. M. Kong, *Polym. Prepr.*, **30**, 221 (1989).
10. J. D. LeMay, R. W. Hopper, L. W. Hrubesh, and R. W. Pekala, *Mater. Res. Soc. Bull.*, **15**, 19 (1990).
11. R. W. Pekala, C. T. Alviso, and J. D. LeMay, in *Proc 5th Ultra-structure Processing Conf.*, Orlando, Feb (1991).
12. C. T. Alviso and R. W. Pekala, *Polym. Pre.*, **32**, 242 (1991).
13. J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, H. L. Tarkowski, J. B. Shaffer, and R. M. Wiley, *Adv. Chem. Ser.*, **34**, 32 (1962).
14. A. J. Hunt and R. E. Russo, *J. of Non-Cryst. Solids*, **86**, 219 (1986).
15. S. Henning and L. Svensson, *Phys. Script*, **23**, 692 (1981).
16. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich ed., "Better Ceramics Through Chemistry - I, II, III and IV", *Materials Research Soc.*, Pittsburgh, PA ('84, '86, '88 and '90).
17. M. Acgerter, M. Jafellici, D. Souza, and E. qqrq Zanottaq ed., "Sol-Gel Science and Technology", *World Scientific*, New York (1989).
18. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich ed., "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", *J. Willey*, New York (1988).