

계면활성제 흡착 및 열처리를 이용한 실리카 에어로겔의 표면 개질

김남이 · 김성우[†]

경기대학교 화학공학과
(2010년 6월 10일 접수 ; 2010년 9월 24일 채택)

Surface modification of silica aerogel by surfactant adsorption and heat treatment methods

Nam-Yi Kim · Seong-Woo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University
Suwon, Gyeonggi, 443-760, Korea
(Received June 10, 2010 ; Accepted September 24, 2010)

Abstract : In preparation of silica aerogel-based hybrid coating materials, the combination of hydrophobic aerogel with organic polar binder material is shown to be very limited due to dissimilar surface property between two materials. Accordingly, the surface modification of the aerogel would be required to obtain compatibilized hybrid coating sols with homogeneous dispersion. In this study, the surface of silica aerogel particles was modified by using both surfactant adsorption and heat treatment methods. Four types of surfactants with different molecular weights and HLB values were used to examine the effect of chain length and hydrophilicity. The surface property of the modified aerogel was evaluated in terms of visible observation for aerogel dispersion in water, water contact angle measurement, and FT-IR analysis. In surface modification using surfactants, the effects of surfactant type and content, and mixing time as process parameter on the degree of hydrophilicity for the modified aerogel. In addition, the temperature condition in modification process via heat treatment was revealed to be significant factor to prepare aerogel with highly hydrophilic property.

Keywords : silica aerogel, surface modification, surfactant, heat treatment

1. 서론

실리카 에어로겔(silica aerogel)은 수십 나노미터 크기의 기공으로 이루어진 극저밀도 첨단 소재로서 열전도도 및 유전상수가 매우 낮고,

기공율과 비표면적이 매우 높아 초 단열재, 촉매 담체, 반도체 소자의 유전물질 및 흡음제 등 다양한 분야에 응용이 가능한 것으로 인식되고 있다[1,2].

실리카 에어로겔은 그 동안 기공율 및 기공 구조를 유지하면서 망상구조의 습윤겔(wet gel) 내에 고착된 용매를 제거하기 위해 주로 고온/

[†]주저자 (E-mail : wookim@kgu.ac.kr)

고압의 초임계 건조 공정을 통해 합성되었다. 그러나 이러한 초임계 건조 공정은 고비용이 소요되는 매우 위험한 공정으로 에어로겔의 다양한 산업 분야로의 응용을 제한하는 요소가 되었다[3]. 따라서 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 상압 건조 방식을 이용한 에어로겔 제조 공정 개발에 관한 연구가 진행되어 왔다[4-7]. 상압 건조 공정(ambient drying process)을 이용하여 실리카 에어로겔을 제조하는 경우 습윤겔 내에 발생하는 모세관력과 표면에 존재하는 -OH 기의 연속적인 축합반응으로 인하여 기공 구조의 붕괴를 초래할 수 있기 때문에 용매 치환 및 표면 개질 방법을 이용하여 이러한 현상을 극복하게 된다[8,9]. 건조 과정 중 모세관력을 최소화하고 크랙 발생을 억제하기 위하여 표면장력과 증기압을 고려한 다양한 용매들이 사용되며, 또한 축합반응을 억제하고 건조 후 재팽창하는 효과(spring back effect)에 의해 기공 구조 및 기공율을 유지하기 위해 건조 전 친수성(hydrophilicity)의 실리카 겔 표면(Si-OH)을 trimethylchlorosilane (TMCS), methyltriethoxy silane (MTES), dimethylchlorosilane (DMCS), phenyltriethoxysilane (PTES) 등의 다양한 개질제들을 이용하여 알킬 및 알릴기와 같은 비극성기로 치환한다. 이와 같은 제조 공정상의 이유로 최종적으로 얻게 되는 에어로겔 입자 표면은 본질적으로 높은 정도의 소수성(hydrophobicity) 성질(물 접촉각(θ) 140° 이상)을 갖게 된다[10,11].

한편, 실리카 에어로겔 입자는 물질 자체의 초단열 특성으로 인하여 건축물 외벽 또는 유리창에 단열성을 부여하기 위한 유기/무기 코팅 복합물 제조에 응용하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 그러나 단열성 코팅 복합물에 사용되는 대부분의 유기 바인더 수지는 분자 사슬에 극성기를 지닌 친수성 성질을 갖기 때문에 극소수성의 실리카 에어로겔 입자와 혼합될 때 상 분리 현상이 일어나 불균일한 복합물을 형성하게 된다. 따라서 상 안정성이 높은 균일한 상의 에어로겔 코팅 복합물을 제조하기 위해서는 에어로겔 표면의 성질을 소수성에서 건조 전 초기 습윤겔이 지닌 친수성 성질로 다시 전환하는 표면 개질 과정이 필요하다.

본 연구에서는 계면활성제에 의한 단 분자층 흡착 및 열처리 방법을 이용하여 소수성의 에어로겔 입자의 표면을 친수성으로 개질하고자

하였다. 계면활성제 종류 및 함량, 개질시간, 열처리 온도 등의 개질 조건을 변화시켜 그 결과로 얻어지는 에어로겔 입자의 표면 특성의 변화를 물 접촉각 측정 및 FT-IR 분석을 통하여 조사하였으며, 또한 극성의 물에 분산된 상태를 관찰하여 개질 정도를 정성적으로 파악하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에 사용된 실리카 에어로겔(Nanogel®, Cabot Co.)은 분말형태로 기공율 95 %, 기공 크기 20-40 nm, 비표면적 750 m²/g, 열전도도 0.012 W/m·K 인 특성을 갖고 있다. 물리적 흡착에 의한 표면 개질을 위해 비교적 분자량이 작은 sorbitan monolaurate (SPAN 20)와 sorbitan monostearate (SPAN 60), 그리고 고분자 구조의 polyethyleneglycol hexadecylether (BRIJ 56)와 polyoxyethylene sorbitan monolaurate (TWEEN 20) 등 네 종류의 계면활성제를 사용하였다. Table 1에 사용된 계면활성제의 분자량과 HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance)값을 나타냈다. HLB 값이 20에 근접할수록 계면활성제의 친수성 성질이 상대적으로 강함을 의미한다. 본 실험에 사용된 계면활성제는 점도가 매우 높거나 왁스 또는 고체 상태이므로 희석 용매 Isopropyl alcohol (IPA)를 이용하여 점도가 낮은 용액 상태로 만들어 사용하였다.

Table 1. molecular weights and HLB values of the surfactants used in this study

Chemical name	Commercial name	M.W. (g/mol)	HLB
Sorbitane Monolaurate	SPAN 20	346.47	8.6
Sorbitane monostearate	SPAN 60	430.63	4.3
Polyethyleneglycol hexadecylether	BRIJ 56	1122	12.9
Polyoxyethylene sorbitan monolaurate	TWEEN 20	1226	16.9

2.2 표면 개질

각 계면활성제를 IPA용매에 희석하여 10 wt% 계면활성제 용액을 준비하고, 이 용액에 소수성 에어로겔 분말을 첨가하고 일정 시간 동안 자석 교반기로 교반하여 계면활성제 분자들이 에어로겔 표면으로 확산되고 흡착이 일어나도록 함으로써 에어로겔 표면 개질이 이루어지도록 하였다. 이 때 사용된 계면활성제 함량 및 교반 시간(개질시간)을 다양하게 변화시켜 이러한 변수들의 변화가 표면 개질 정도에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 에어로겔은 모든 개질 실험에서 그 함량을 1 g으로 고정하였다. 표면 개질을 위해 첨가한 계면활성제 함량은 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 5.0 g으로 변화시켰으며, 교반시간은 0.2, 0.5, 1, 3, 6, 12, 18, 24 h으로 다르게 하여 개질하였다. 교반이 완료된 후 기공 크기가 5 μm 인 거름종이를 이용하여 혼합물을 여과시켜 용매 및 비흡착 계면활성제 잔류물이 제거된 에어로겔 습윤 고형물을 얻었으며, 이러한 고형물을 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 예열된 열풍건조기에서 24 h 동안 건조시켜 최종적으로 개질된 건조 에어로겔 분말을 제조하였다. Fig. 1에 실험적인 표면 개질 절차를 나타냈다.

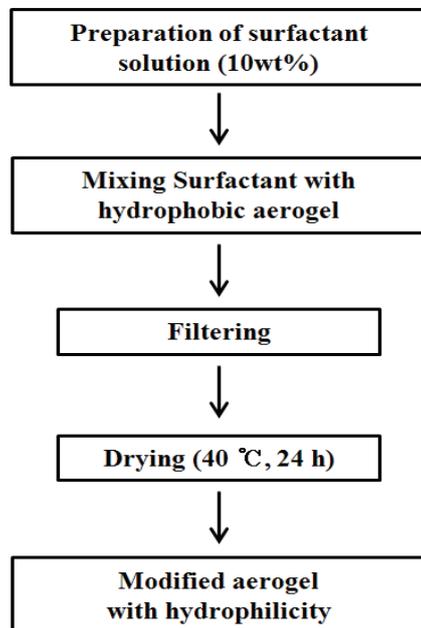


Fig. 1. Experimental procedure for surface modification using surfactants.

또한 본 실험에서는 실리카 에어로겔 표면에 존재하는 유기성분을 고온 열처리에 의해 분해 및 산화를 유도함으로써 에어로겔 입자 표면을 소수성에서 친수성의 성질로 개질하고자 하였다. 에어로겔 분말을 muffle furnace(QM270, Qmesys)에 넣고 온도를 250, 300, 350 및 400 $^{\circ}\text{C}$ 로 다양하게 변화시켜 각각 1시간 동안 열처리 하였다.

2.3 특성 분석

개질된 에어로겔 입자의 표면 특성은 접촉각 측정기 (contact angle analyzer, SEO 300A, SEO Co.)를 통해 물 접촉각을 측정하여 분석하였다. 접촉각 측정 시 에어로겔 표면에서 물 액적 형상을 유지하기 위해 일정량의 에어로겔 분말을 압착하여 쉘트 형태의 시편을 만들어 사용하였다. 개질된 에어로겔 표면의 유기성분을 확인하기 위하여 FT-IR spectrometer (JASCO-430)를 사용하여 분석하였다. 또한 개질된 에어로겔 입자를 증류수와 혼합하여 투명성, 상 분리 발생 여부 및 분산 상태를 관찰하여 표면 개질 정도를 정성적으로 파악하였다.

3. 결과 및 토의

앞서 언급하였듯이, 상압법에 의해 제조된 실리카 에어로겔은 그 표면에 비극성 탄화수소 그룹이 화학적으로 결합되어 있어 강한 소수성을 띄게 된다. 이러한 에어로겔 입자를 계면활성제 용액에 혼합 분산시키면 계면활성제 분자들이 에어로겔 표면으로 확산되어 에어로겔 표면에서 두 물질의 탄화수소 그룹 간 반데르 발스 인력에 의한 흡착이 일어난다. 결국 에어로겔 표면에 계면활성제 분자의 친수성 그룹이 바깥 방향을 향한 단 분자층(mono molecular layer)이 형성됨으로써 에어로겔 표면 성질이 소수성에서 친수성으로 개질된다. Fig. 2에 계면활성제를 이용한 실리카 에어로겔 표면 개질 메커니즘을 나타내고 있다.

Fig. 3은 네 종류의 계면활성제를 사용하여 표면 개질한 실리카 에어로겔의 물 접촉각 측정 시 관찰한 액적 형상과 접촉각을 보여주고 있다. 순수 에어로겔의 경우 측정된 접촉각(θ)이 150 $^{\circ}$ 로서 상당히 강한 소수성을 나타낼 수 있다. 계면활성제 TWEEN 20을 제외한

나머지 세 종류의 계면활성제를 사용하여 각각 표면 개질 한 경우 접촉각(θ)이 약 40° 로 감소하여 소수성에서 친수성 성질로 충분히 개질되었음을 확인할 수 있다. TWEEN 20를 사용한 경우 접촉각(θ)이 120° 로 표면 개질이 충분히 이루어지지 못하여 소수성 성질을 보이고 있는데, 이러한 결과는 TWEEN 20의 HLB 값이 16.9로 상대적으로 약한 소수성을 갖기 때문에 강한 소수성 성질의 에어로겔과의 물리적 흡착이 약하게 일어남으로써 나타난 결과라고 판단된다.

Fig. 4는 순수 에어로겔과 각 계면활성제로 개질 처리된 에어로겔의 FTIR 스펙트라를 보여준다. $1080, 450\text{ cm}^{-1}$ 영역대에서 실록산기(Si-O-Si) 피크가 모든 스펙트라에서 관찰되어 실리카 구조임을 확인할 수 있다. $3450, 965\text{ cm}^{-1}$ 영역대에서 극성기인 실란올(Si-OH) 피크가 순수 에어로겔을 제외하고는 개질 처리된 에어로겔의 모든 스펙트라에서 강하게 나타나 소수성에서 친수성으로 개질되었음을 알 수 있다. SPAN 20과 SPAN 60에 의해 표면 개질된 에어로겔의 스펙트라에서 카보닐기(C=O) 피크를 1737 cm^{-1} 에서 확인할 수 있다.

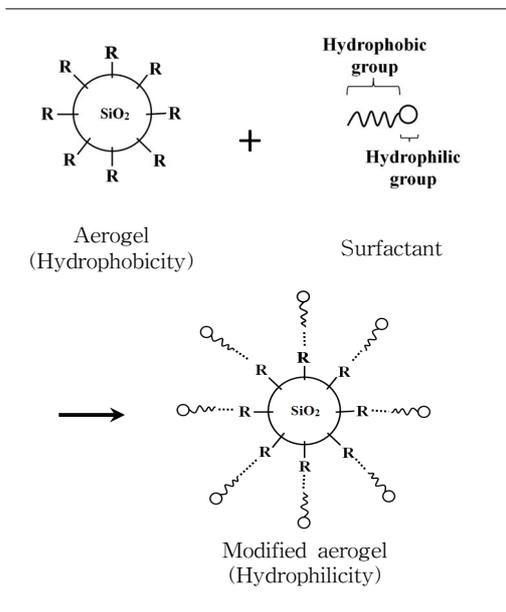


Fig. 2. Modification mechanism of aerogel using surfactant.

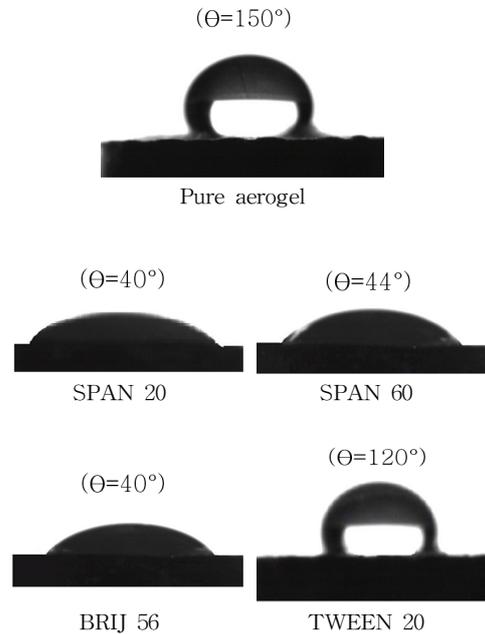


Fig. 3. The measured contact angles of pure silica aerogel and modified aerogels by four different surfactants.

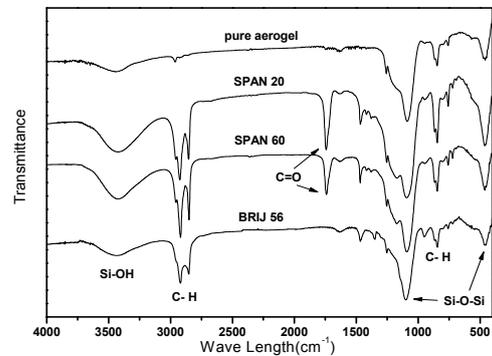


Fig. 4. FT-IR spectra of the pure silica aerogel and modified aerogels with various surfactants.

Fig. 5는 순수 에어로겔 및 표면 개질된 에어로겔 입자를 물에 각각 혼합하여 관찰한 사진이다. 사진에서 보듯이, 순수 에어로겔의 경우 비이커에 담긴 물 표면에 고체 에어로겔 입자

층이 존재하는 상 분리 현상을 뚜렷하게 나타내고 있는 반면 SPAN 20, SPAN 60, BRIJ 56을 사용하여 각각 표면 개질한 에어로겔의 경우 입자들이 물에 균일하게 분산되어 안정적인 상 구조를 보여주고 있다. 그러나 TWEEN 20을 사용하였을 때에는 순수 에어로겔의 분산 상태와 유사하게 층 분리가 일어나고 불균일한 분산성을 보였다. 이는 앞서 제시한 접촉각 측정 결과와 일치한 결과로서 본 실험에서 사용된 계면활성제 중에서 가장 높은 HLB 값을 갖는 TWEEN 20은 상대적으로 친수성이 강하기 때문에 소수성의 에어로겔 입자와의 물리적 결합이 약하여 계면활성제 분자 흡착에 의한 표면 개질이 높은 수준으로 충분히 이루어지지 못하여 발생한 결과라고 생각된다.

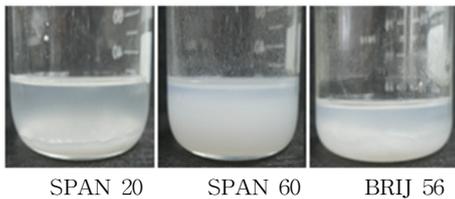
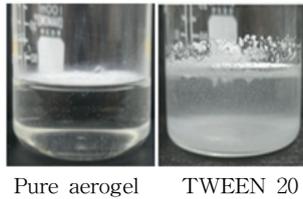


Fig. 5. The images of water dispersion state for pure silica aerogel and silica aerogels modified with various surfactants.

Fig. 6은 계면활성제 SPAN 20을 사용하고 24 h 동안 개질하였을 때, 계면활성제 함량 변화에 따른 개질된 실리카 에어로겔에 대한 측정된 접촉각의 변화를 나타내고 있다. 계면활성제 함량이 1.5 g 이하로 소량 사용되었을 때는 미개질된 순수 에어로겔과 동일한 접촉각($\theta=150^\circ$)을 보여 개질이 전혀 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 반면 계면활성제의 함량이 1.5 g 보다 높은 함량으로 3.5 g 까지 첨가된 경우 접촉각이 급격하게 감소하였으며, 3.5 g 이상에서는 다시 완만하게 감소하는 경향을 보이고

있다. 본 실험에서는 그 결과가 제시되지 못했지만 계면활성제 함량이 5.0 g 이상으로 과량 첨가되는 경우에는 접촉각은 더욱 완만하게 감소하고 높은 함량 영역에서는 거의 변화가 없을 것으로 예측할 수 있다. 이러한 결과로부터, 계면활성제 흡착에 의한 실리카 에어로겔 표면 개질 공정에서 첨가되는 계면활성제 함량이 중요한 물질 변수임을 알 수 있었으며, 또한 소수성 실리카 에어로겔의 표면을 친수성의 성질로 효과적으로 개질하기 위해서는 최적의 함량으로 계면활성제가 사용되어야 함을 확인할 수 있었다.

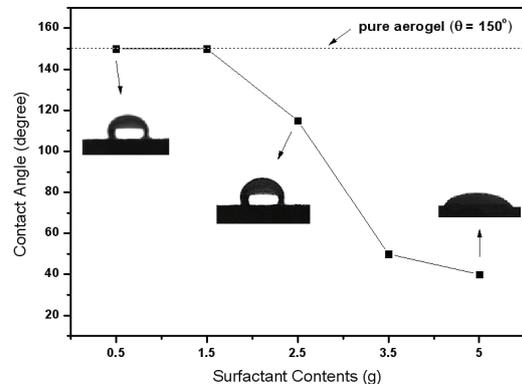


Fig. 6. The measured contact angles of silica aerogels vs. surfactant (SPAN 20) contents.

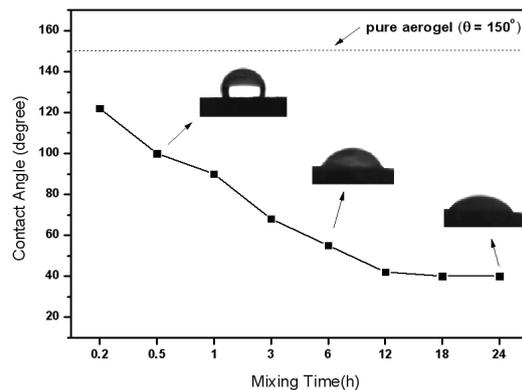


Fig. 7. The effect of mixing time on the contact angle of modified silica aerogel.

Fig. 7은 계면활성제 SPAN 20의 함량이 3.5 g으로 첨가되었을 때 계면활성제와 에어로겔과의 혼합시간(개질시간)에 따른 에어로겔의 물 접촉각의 변화를 나타냈다.

개질시간 0.2 h 부터 12 h까지는 접촉각(θ)이 122° 에서 42° 까지 지속적으로 감소하였으며, 그 이후 24 h까지는 접촉각의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 이러한 결과로부터 개질시간을 나타내는 계면활성제 용액과 에어로겔의 혼합시간도 개질공정에서 중요한 공정 인자임을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 계면활성제 흡착에 의한 방법 뿐만 아니라 고온 열처리 방법을 통해서도 소수성 실리카 에어로겔의 표면을 친수성으로 개질하고자 하였다. Fig. 8과 9는 250, 300, 350 및 400 $^\circ\text{C}$ 의 고온으로 각각 열처리하여 얻은 에어로겔의 물 접촉각과 이를 물과 혼합하였을 때 분산 상태를 보여주는 사진이다. 250 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 에어로겔 샘플의 경우 순수 에어로겔과 동일한 접촉각($\theta=150^\circ$)을 나타내 표면 개질이 전혀 이루어지지 않았음을 알 수 있으며, 300 $^\circ\text{C}$ 이상일 때는 에어로겔 표면에 존재하는 소수성의 탄화수소 그룹이 효과적으로 분해되고 대기 중 산소와 산화 반응에 의한 극성 그룹 형성으로 인하여 접촉각이 급격하게 감소하게 되고, 350 $^\circ\text{C}$ 에서는 접촉각(θ)이 40° 로 높은 정도의 친수성 성질로 개질된 것으로 나타났다. 그러나 열처리 온도를 400 $^\circ\text{C}$ 로 증가시켰을 경우에는 접촉각(θ)이 감소하지 않고 40° 로 일정한 값을 유지하여 표면 성질의 변화가 거의 일어나지 않았다. 350 및 400 $^\circ\text{C}$ 에서 개질된 에어로겔의 경우 Fig. 9에서 보듯이 물에 균일하게 분산되었으나 250, 300 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 에어로겔은 물에 균일하게 혼합되지 못하고 표면에 에어로겔층을 형성하는 상 분리 현상을 나타냈다. 이와 같은 결과로부터 열처리에 의한 실리카 에어로겔 표면 개질공정에서 최적의 온도 조건은 약 350 $^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있다.

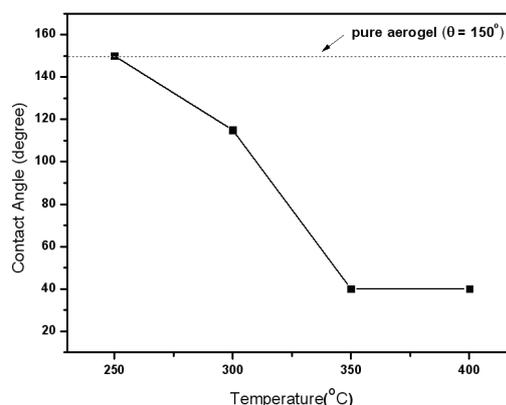


Fig. 8. The measured contact angles of silica aerogels modified by heat-treatment at various temperatures.

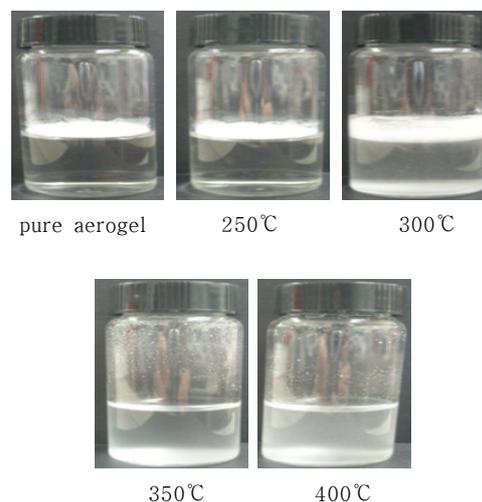


Fig. 9. The images of water dispersion state for pure aerogel and heat-treated aerogels at 250, 300, 350 and 400 $^\circ\text{C}$.

Fig. 10은 각 온도에서 열처리한 에어로겔에 대한 FT-IR 스펙트라를 보이고 있다. 3450 cm^{-1} 영역대에서 극성기가 있는 실란올(Si-OH) 피이크는 열처리 온도가 증가할수록 더욱 뚜렷하게 나타났고, 특히 965 cm^{-1} 영역대의 실란올 피이크는 350 $^\circ\text{C}$ 로 열처리한 샘플에서만 관찰할 수 있었다.

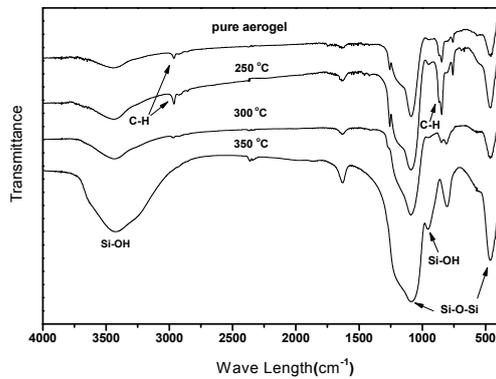


Fig. 10. FT-IR spectra for the pure silica aerogel and heat-treated aerogels at 250, 300 and 350 °C.

4. 결론

본 연구에서는 계면활성제 흡착 및 고온 열처리법을 이용하여 소수성의 실리카 에어로겔에 대한 표면 개질 연구를 수행하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 물 접촉각(θ)이 150° 을 나타내는 극소수성의 실리카 에어로겔은 HLB값의 범위가 8-13으로 친수성 및 소수성 성질이 비교적 균형을 이루는 계면활성제(SPAN 20, BRIJ 56)를 사용하였을 때 가장 효과적으로 흡착이 일어나 접촉각(θ)이 40° 인 친수성 성질로 개질되었다. 또한 계면활성제 흡착에 의한 표면 개질 공정에서 계면활성제 함량 및 개질 시간이 중요한 변수임을 확인할 수 있었다.
2. 본 연구에서 사용된 소수성의 실리카 에어로겔은 350°C 에서 열처리 하였을 때 에어로겔 표면에 존재하는 탄화수소 그룹이 가장 효과적으로 분해되고 산화되어 표면에 극성 그룹이 다량 형성됨으로써 접촉각(θ)이 40° 인 친수성 성질로 개질되었다.
3. FT-IR 분석을 통하여 계면활성제 흡착 및 고온 열처리법에 의해 개질된 에어로겔의 표면에 형성된 실란올 극성기(Si-OH)를 확인하였고, 계면활성제 종류 및 열처리 온도에 따른 극성기 형성 정도를 파악하였다.

4. 본 연구를 통해 얻은 친수성 실리카 에어로겔 입자들은 물 상과의 균일한 분산 상태를 보였으며, 이로부터 향후 극성 바인더 수지와 안정적인 상 구조를 갖는 코팅 복합물로의 응용 가능성을 확인하였다.

참고문헌

1. S. S. Kistler, Coherent Expanded Aerogels and Jellies, *Nature*, **127**, 741 (1931).
2. M. Schmidt and F. Schwertfeger, Application for silica aerogel products, *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 364 (1998).
3. T. Gerber, The subcritical preparation of aerogel based on sodium water glass, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, **13**, 323 (1998).
4. S. K. Kang, and S. Y. Choi, Synthesis of Silica Aerogel at Ambient Pressure and Characterization (I), *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(12), 1394 (1996).
5. Y. G. Kwon, S. Y. Choi, and S. K. Kang, Synthesis of Silica Aerogel at Ambient Pressure and Characterization (II), *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(11), 1189 (1999).
6. T. Wei, T. Chang, S. Lu, and Y. Chang, Preparation of monolithic silica aerogel of low thermal conductivity by ambient pressure drying, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1551 (2007).
7. D. M. Smith, R. Deshpande, and C. J. Brinker, "Preparation of low-density aerogels at ambient pressure", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 567 (1992).
8. S. W. Ryu, S. S. Kim, and Y. J. Oh, Influence of solvent on the nano porous silica aerogels prepared by ambient drying process, *J. Kor. sensors soc.*, **15**(5), 371 (2006).
9. J. L. Gurav, D. Y. Nadargi, and A. V. Rao, Effect of mixed Catalysts system on TEOS-based silica aerogels dried at ambient pressure, *J. Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3019 (2008).

10. S. S. Prakash and C. J. Brinker, Silica aerogel film prepared at ambient pressure by using surface derivatization to induce reversible drying shrinkage, *Nature*, **374**, 439 (1995).
11. S. D. Bhagat, C. Oh, Y. Kim, Y. Ahn, and J. Yeo, Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogel via ambient pressure drying, *J. Micromeso.*, **100**, 350 (2007).