ISSN 1975-8359(Print) / ISSN 2287-4364(Online)
The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers Vol. 62, No. 9, pp. 1318~1323, 2013
http://dx.doi.org/10.5370/KIEE.2013.62.9.1318

실리카 에어로겔/고분자 복합재의 물리적 특성에 관한 연구

A Study on Physical Characteristics of Silica Aerogel/Polymer Composite Materials

박 경 우* · 이 연* · 윤 종 국** · 구 경 완†
(Kyoungwoo Park · Yeon Lee · Jong-Kuk Yoon · Kyung-Wan Koo)

Abstract - Thermal insulation material was prepared by cross-linking chemical reaction of silica aerogel and epoxy resin, which has a high porous and vacant properties. The structural, mechanical, and thermal properties were analyzed in order to verify its application for industrial and electrical applications. The thermal conductivities were changed from 115 mW/mK to 75 mW/mK by reducing the contents of nano-porous silica areogel powders. The compressive loading is also decreased by increasing the contents of silica aerogels by 20 wt% in aerogel/epoxy composites. It is concluded that the formulated composite materials can be applied to building materials, electronics parts, and heavy industries.

Key Words : Nano-structured, Silica aerogel, Thermal cocnductivity, Porosity, Epoxy

1. 서 론

나노기공성 실리카 에어로겔은 규산소다 용액을 응축시킨 실리카 습윤겔을 초임계 건조공법으로 저밀도의 초단열성 실리카 에어로겔을 제조한 후 다양한 물질로 합성되어 왔다. 1970년대 이후 많은 연구자들로 인하여 그 중요성을 재인식하게 되었으며 TMOS(tetramethylorthosilicate)를 메탄올 용액 내에서 가수분해시켜 제조한 습윤겔을 고온초임계 건조하여 고순도의 실리카 에어로겔을 합성할 수 있는 새로운 공정이 개발되었다. 실리카 에어로겔은 90 % 이상의 기공도와 나노크기의 미세한 고상입자들이 망

목구조를 형성하고 있는 다공성 신소재이며 상온에서 매우 낮은 열전도도를 갖기 때문에 기존 단열재의 대체재로 주목받고 있다[1]. 단열소재로서의 에어로겔의 열전도도는 20 mW/mK 이하로 기존의 유기 혹은 무기단열재보다 열전도도가 낮으며 진공하에서는 더욱 낮은 열전도도를 갖는 초단열 신소재이다. 최근에는 에어로겔 자체의 물성의 개선 및 공정개발뿐만 아니라 건축물의 단열 및 축열, LNG수송선, 냉동기기, 열축적장치, 저유전성 전력기기, 섬유상의 흡음재료 등에 적용하기 위한 실리카 에어로겔에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다[2]-[4]. 그러나 높은 기공율로 인하여 기계적인 강도가 매우 낮아지며 고온에서 열전도도가 급격히 증가한다는 문제점을 갖고 있다. 따라서, 실리카 에어로겔이 초단열성 재료로 실용되기 위해서는 기계적인 강도를 향상시키고 고온에서 방사에 의한 열전도도의 상승을 억제하는 것이 선결과제[5]-[8]라고 할 수 있다.

본 논문에서는 다공성 실리카 에어로겔 분말을 에폭시 수지바인더와 아민계 경화제로 열경화 가교법을 이용하여 단열복합체를 제작 실험하였다. 에어로겔이 가지고 있는 기존의 낮은 밀도와 기공성으로 인하여 기계적인 특성이 취약하고 성형이 어려운 점을 개선하기 위한 물리적인 특성을 분석하였고 단열소재로의 응용을 위한 구조적인 특성과 단열특성을 실험을 통해 규명하고자 한다.

* Dept. of Mechatronics Eng., Hoseo University, Korea
** SFC Ltd, Korea
† Corresponding Author : Dept. of Defence Science & Technology, Hoseo University, Korea
E-mail : alarmkoo@hoseo.edu
Received : July 23, 2013; Accepted : August 20, 2013

2. 열전도 이론

실리카 에어로겔과 고분자 복합체의 물리적인 특성 중에서 가장 중요한 인자는 열전도도(thermal conductivity) 인데 이는 특정 매질을 통해 열이 이동하는 정도를 나타낸다. 열전도도 k 값은 아래와 같이 단위면적당 열전달량 dQ/A와 열포텐샬 또는 온도구배(-dT/dx)와의 Fourier의 열전도 관계식에서 비례상수로 표현된다.

$$\frac{dQ}{A} = -k\frac{dT}{dx} \tag{1}$$

위 식에서 열전도도 k는 운동에너지 이론으로부터 설명되어지는데 다공성 물질에서의 열전달에 영향을 끼치는 요인으로는 크게 밀도와 구조가 있다. 즉, 동일한 미세구조를 갖는 물질이라도 고밀도인 경우 기공의 구조에 따라 열전도도는 달라진다[9][10]. 또한 열전도에 영향을 미치는 미세구조 내의 인자들로서는 결정립 형태, 상의 양, 결정립 배향 및 기공율 등이 있다. 다공성 물질에서의 열전달은 기체분자들의 충돌, 대류, 고체골격의 진동, 그리고 적외선 복사에 의해 이루어지며, 이 때, 총 열전도도(k_{total})는 이들의 합으로 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$k_{total} = k_g + k_c + k_s + k_r \tag{2}$$

여기서, k_{total}은 다공성물질에서의 전체열전도, k_g는 기체분자들의 충돌에 의한, k_c는 대류에 의한, k_s는 고체골격에

의한, 그리고 k_r은 적외선 복사에 의한 열전도도를 각각 나타낸다. 다공성 물질에서의 고체격자에 의한 열의 전도성은 에어로겔의 겉보기밀도, 고체골격의 열용량, 물질고유의 포논의 평균 속도와 평균이동거리에 의하여 결정되어 진다. 이 때 열의 복사는 유기고분자들이 적외선 영역에서 적외선 복사를 잘 흡수하므로 적외선 복사에 의한 열전도는 상온에서 매우 작은 비중을 차지하게 되고 고온에서는 매우 큰 영향을 미치게 된다.

표 1 단열소재의 열전도도

Table 1 Thermal conductivities for various materials[11]

Insulation materials	Thermal conductivity, k (mW/mK)
aerogel	15 ~ 20
polyurethane	23 ~ 30
mineral wool	35 ~ 45
fiber glass	43 ~ 48
pearlite	55 ~ 60

Table 1은 기존에 단열재로 가장 많이 사용되고 있는 일반적인 단열재료와 에어로겔의 단열특성을 요약하였으며 에어로겔은 가장 일반적인 폴리우레탄 포움과 파이버글라스 대비 약 1.5~2배 이상의 우수한 단열특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

열전도도의 측정 방법은 크게 정상상태와 천이상태 측정법으로 나눌 수 있으며 정상상태 측정법으로는 Heat Flow Meter법과 Guarded Hot Plate법이 있다. Heat Flow Meter법은 단열재의 열전도도 측정시 가장 널리 사용되는 방법으로 두 개의 주가열판 사이로 시료를 넣어 열유체변환기(Heat Flux Transducer)를 통과하는 열량을 계산하여 열전도도를 측정하는 방법이다. 또한 Guarded Hot Plate법은 중앙에 주열판이 있고 양쪽에 시료를 넣어 열을 중앙에서 상하로 전달하는 방법을 사용하며 Heat Flow Meter법과는 다른 상하로 전달하는 열을 계산하여 보정시료 없이 열전도도를 직접 측정하는 방법이다. 이 연구에서는 Heat Flow Meter법을 사용하여 열전도도를 측정하였다.

3. 실험 및 고찰

3.1 나노복합체의 구조적 특성

본 실험에 사용된 다공성 실리카 에어로겔은 엠파워(주)에서 제조한 EMP-SAP0911 제품으로, 주요물성으로는 입자의 직경이 20 μm, 분말 원소재의 열전도율이 0.02 ~ 0.03 W/mK, 기공율이 90 % 이상의 초다공성 분말소재이다.

본 실리카 에어로겔은 상압건조공법에 의하여 제조되는 것으로 저가의 공업용 물유리에 증류수와 혼합한 후 질산과 HMDS (hexamethyl disilazane)를 이용하여 겔화(gellation)와 표면개질(surface modification)을 수행한 후 노말 헥산(normal hexane)으로 용매치환한다. 그 이후 대기압 하에서 연속상인 유기용제를 휘발시켜 메조기공(meso pores)을 갖는 다공성 에어로겔 분말을 합성한다.

본 실험의 고분자 가교를 위한 바인더 물질로 사용한 열경화형 에폭시 수지는 Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) (KER-828, 금호P&B社)를 사용하였고 경화제로는 일본 아지노모토社에서 제조된 아지큐어 PN-23 을 사용하였다. 분산제로는 BYK-2155 (BYK Chemie社)를 사용하였으며 접착력을 향상시키기 위하여 실란계 커플링제를 사용하였다. 또한 공정중 기포 제거를 위하여 소포제를 첨가하였다.

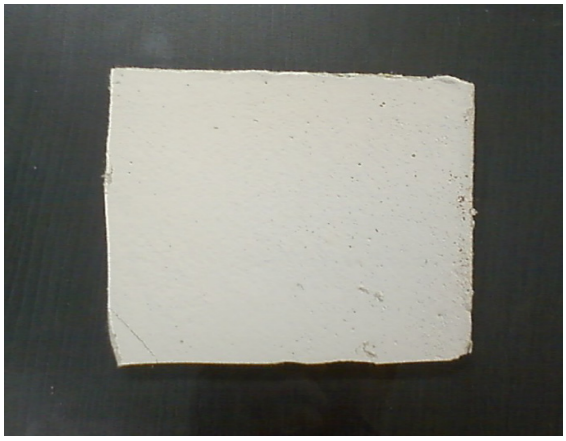


그림 1 에폭시 수지고분자에 의하여 경화된 단열소재

Fig. 1 Thermal insulation materials prepared by thermal curing of epoxy resin polymer.

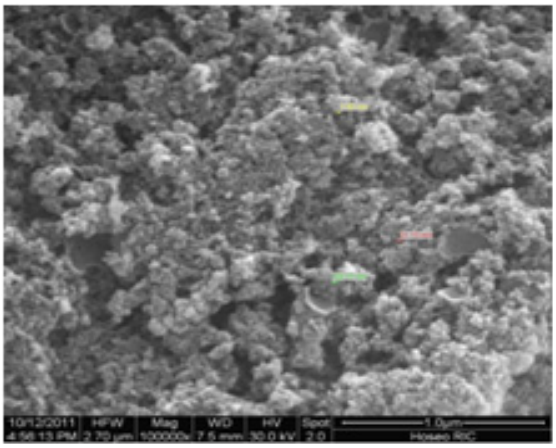
이 때 에폭시 수지에 대한 실리카 에어로겔분말의 함량비는 5, 10, 15, 20 wt%로 첨가혼합하였다. 제조공정은 에폭시 바인더와 경화제를 pre-mixer에 투입하고 200 rpm으로 1 내지 2시간 교반하여 충분히 혼화시킨 후 에어로겔을 투입한다. 이 경우 매우 낮은 에어로겔의 밀도로 인하여 비산성 및 공정중 교반이 매우 어려우므로 매우 느린 속도로 투입한다. 액상의 바인더에 충분히 함침이 된 것을 확인하면 pre-mixer의 혼합 속도를 300 rpm으로 2시간동안 교반하고 기타 첨가제를 투입한 후 안정화 시킨다. 경화성형틀에 주입한 후 경화 가열로에서 140 ℃ 온도로 경화를 시켰다. Fig. 1은 제조된 샘플의 사진으로 성형 몰딩의 크기는 200 mm x 200 mm x 10 mm 나노입자가 분산되어 경화된 단열재이다.

제조된 나노복합체의 구조적인 특성은 주사전자현미경(SEM, Scanning Electronic Microscope, Hitachi社 S-4300)으로 미세구조를 분석하였고 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여 에폭시 모재에 분산된 실리카 에어로겔의 SiO_2 성분을 검출할 수 있었다.

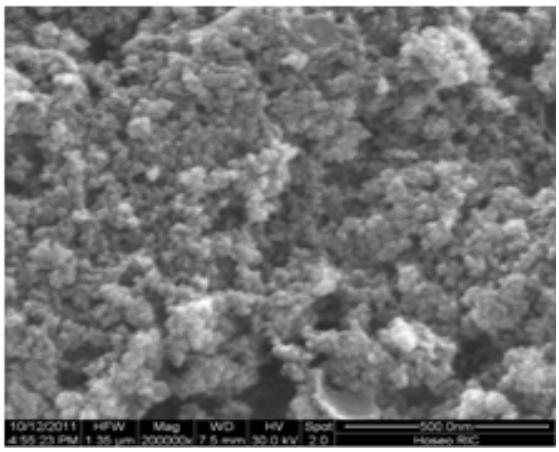
3.2 나노복합체 미세구조 특성

Fig. 2는 실리카 에어로겔이 함침되기 전의 에어로겔 분말의 표면 미세구조 사진이다. 2차입자의 크기는 약 20 μm, 비표면적은 850 m^2/g 이며 기공의 구조는 open pore 구조를 갖고 있다.

본 실리카 에어로겔의 표면은 메틸기 또는 에틸기로 구성되어 있어 소수성질이 매우 높아 단열소재의 단점으로 작용하는 양단간의 온도차이로 인한 결로현상을 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 기공의 분포는 메조기공(2 nm ~ 50 nm)



(a) Surface morphology of aerogel (100K X)



(b) Surface morphology of aerogel (200K X)

그림 2 실리카 에어로겔의 전자현미경 미세구조 (100K X, 200K X)

Fig. 2 Microstructural SEM images of silica aerogel (100K X, 200K X)

이 주류를 이루고 있지만, 마이크로 기공과 매크로 기공이 혼재되어 있는 넓은 기공분포를 이루고 있다.

Fig. 3은 상압 건조과정 중 유동건조 방법에 의하여 제조된 실리카 에어로겔의 입자분포이다. 입자분포는 직경이 8 μm에서 100 μm의 2차 입자분포를 보이고 있으며 평균 직경은 20 μm이다. 입자의 분포는 건조방식과 용매치환 조건 등에 영향을 받는다.

Fig. 4는 에어로겔이 10 wt% 함침된 단열소재의 표면 미세구조 사진이다. 모재(base material)인 에폭시 수지가 경화된 가교고분자물질 사이로 에어로겔 입자들이 일정하게 분산되어 고착되어 있는 양상을 확인할 수가 있다. 이는 단열특성을 갖고 있는 에어로겔이 고분자 수지 안에 매우 우수한 분산성을 확보하였음을 알 수 있다.

Fig. 5는 EDS 분석을 통하여 가교된 에어로겔/에폭시 수지의 구성원소이다. 시편내에 C와 O가 각각 67.8 wt%와 22.3 wt% 이며 실리콘이 9.7 wt%로 구성되어 있어 본 샘플에 투입한 에어로겔의 함침양 10 wt%와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

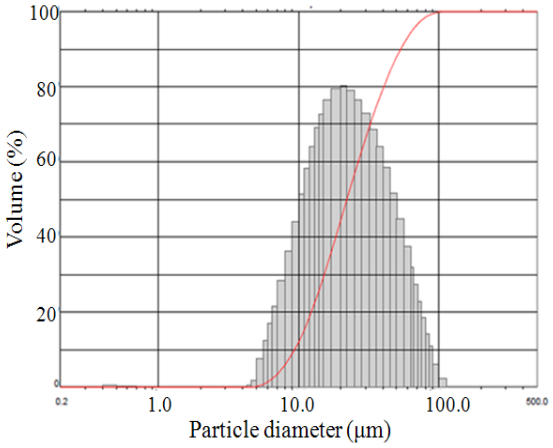
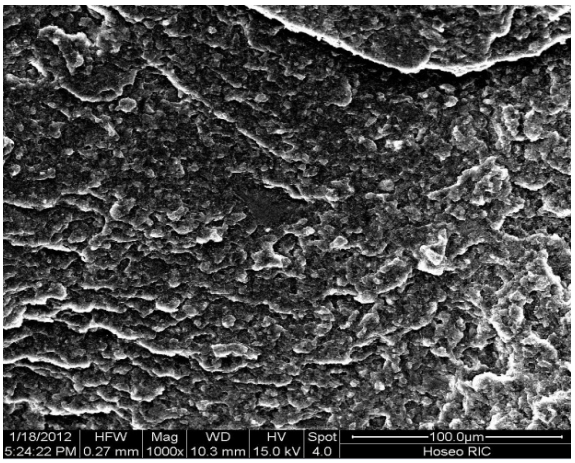
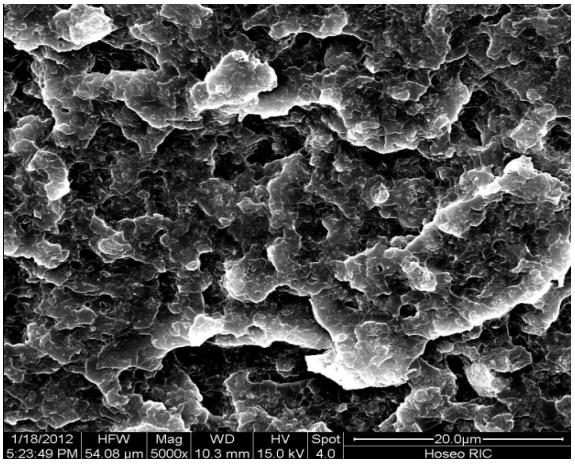


그림 3 실리카 에어로겔의 입자분포 (평균 입자경:20 μm)

Fig. 3 Particle size distributions of silica aerogels(average particle size:20 μm)



(a) Aerogel-dispersed epoxy resin (1000X)



(b) Aerogel-dispersed epoxy resin (5000X)

그림 4 에어로겔이 분산된 에어로겔/에폭시 경화소재의 미세구조

Fig. 4 SEM images of aerogel-dispersed epoxy/aerogel cured materials

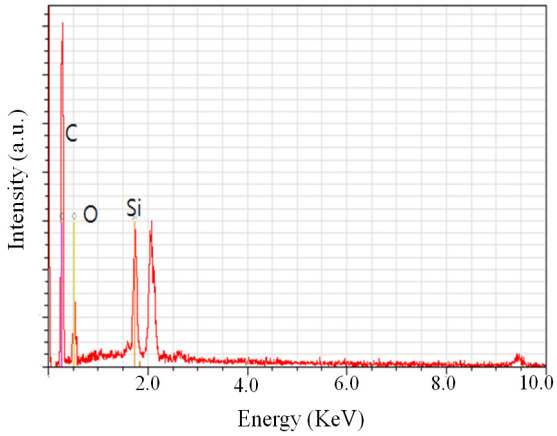


그림 5 에어로겔/에폭시 고분자가 경화된 구조의 EDS 피이크
Fig. 5 EDS peaks of aerogel/epoxy composite materials thermally cured

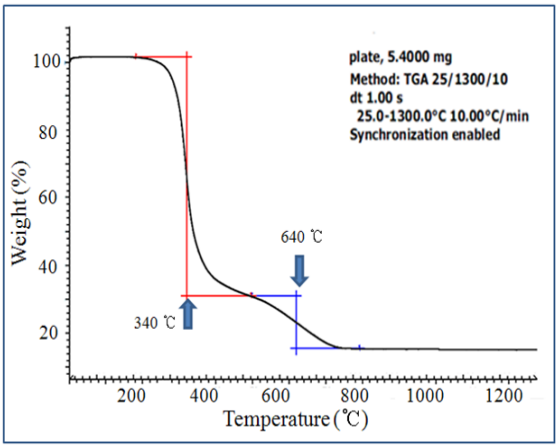


그림 6 에어로겔/에폭시 경화 복합소재의 열특성 분석 (TGA)
Fig. 6 TGA (Thermal Gravimetric Analysis) result of aerogel/epoxy composite materials

제작된 단열소재 내에서 실리카 에어로겔이 분산경화된 에폭시 가교(epoxy cross-linked) 된 경화내열 특성을 확인하기 위하여 열중량분석 (TGA, Thermal Gravimetric Analysis)을 진행하였다. 측정은 Mettler Toledo社로의 851eLF1600 모델을 이용하여 분석하였으며 10 ℃/min의 승온속도로 1200 ℃ 까지 승온하며 시료의 중량변화 특성을 측정하였다.

그 결과 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 340 ℃에서 급격한 중량감소가 발생하는데 이는 에폭시의 초기 분해에 의한 무게 손실이다. 또한 640 ℃에서의 중량감소는 필러로 충진되어 있는 실리카 에어로겔의 기능기(functional group)인 알킬기가 급격한 열분해를 일으켜 산화반응을 일으키게 되고 그로 인한 감량으로 사료된다.

경화된 에폭시 수지는 300 ℃ 까지는 열적 안정성이 매우 높은 반면에 400 ℃ 이상의 온도에서는 급격한 열분해가 진행이 되어 가교된 고분자 사슬구조가 파괴되어진다.

3.3 나노복합체 열전도도

Fig. 7은 실리카 에어로겔의 함량을 5 wt% ~ 20 wt%로 증가시키며 함침 분산시켜 경화한 단열보드의 열전도도 결과이다. 측정방법은 Heat Flow Meter법을 이용하여 측정하였으며 일본 EKO社의 HC-074-314 (Traversing length : 0.1 nm ~ 100 mm) 장치를 사용하였고 KS L-9106법에 의하여 샘플 크기는 10 mm x 200 mm x 200 mm 크기로 제작하였다. 측정범위는 상판의 온도 10 ℃, 하판의 온도 30 ℃의 범위에서 상판과 하판의 온도 편차를 이용하여 측정하였다. 부피비율로 25 % 이상 투입하였을 경우 높은 기공도 및 낮은 밀도로 인하여 성형화에 난점이 있고 성형후 기계적인 물성이 미흡하여 측정이 불가하므로 에어로겔 함량을 최대 20 wt% 까지 투입하여 실험하였다.

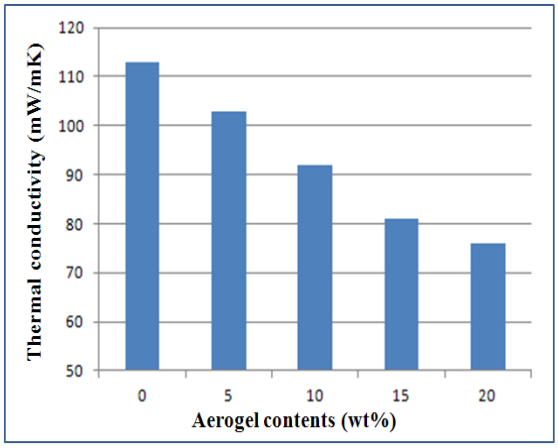


그림 7 에어로겔 분말의 함량을 20 wt% 까지 증가시킨 단열재의 열전도 특성 변화
Fig. 7 Thermal conductivity variation by increase of aerogel contents to 20 wt%

그 결과 에어로겔의 함량이 증가함에 열전도도는 선형적으로 감소하며, 최대 20 wt%로 함량을 증가시킬 경우 열전도도는 75 mW/mK까지 개선이 되었다. 본래의 열전도도인 15 ~ 25 mW/mK 인 물성과 에폭시의 열전도율의 평균값과 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 에어로겔의 함량이 증가할수록 열전도도는 감소하여 에어로겔이 가지고 있는 단열특성과 모재(matrix material)인 에폭시 바인더와의 상호 상보적인 물성변화를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그러나 에어로겔의 부피가 너무 작은 관계로 필러인 에어로겔의 첨가량을 20 % 이상 증가시킬 수 없는 어려움으로 인하여 획기적인 열전도도의 향상을 기대할 수는 없었다.

3.4 나노복합체 압축하중

에어로겔/에폭시 고분자 복합단열재의 기계적인 강도를 측정하기 위하여 UTM (FB-20K, 일본 IMADA社) 을 이용하여 점접촉에 의한 압축하중을 측정하였다. 성형경화된 시편을 가로세로 10 mm x 10 mm로 자른 후 중앙부위에 압축하중계를 점접촉으로 고정한 후 하중을 인가하여 파괴되

는 순간의 하중값을 측정하였다. 두께는 초기 시편과 동일한 10 mm 로 고정하였다. 그 결과 에어로겔을 첨가한 양에 따른 압축하중값은 Fig. 8과 같은 결과를 얻었다. 에어로겔 첨가량이 증가할수록 기계적인 강도는 감소를 하는 경향을 보였는데 특히 단열재입자로 사용되어진 필러 에어로겔의 함량이 15 wt%를 초과할 경우 기계적인 강도가 급격하게 감소하여 취약한 특성을 보였다. 이는 매우 높은 다공성질로 인하여 물리적 응력이 취약해 졌기 때문이며 다공성 증가로 인해 열전도도의 감소라는 단열효과의 상승과 서로 상충되는 기계적인 특성을 보인다.

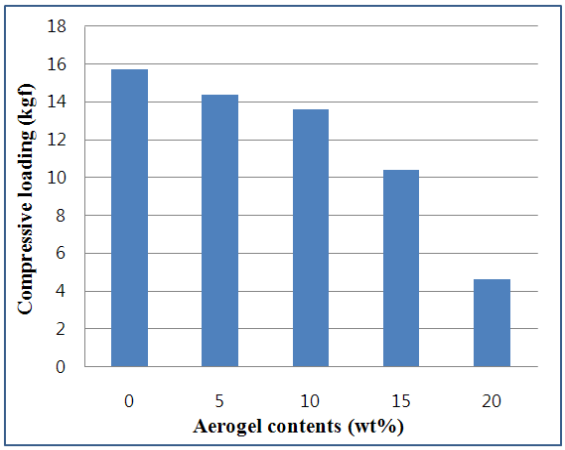


그림 8 에어로겔 분말의 함량을 20 wt% 까지 증가시킨 단열재의 압축강도 특성 변화

Fig. 8 Compressive loading variation by increase of aerogel contents to 20 wt%

4. 결 론

초다공성 에어로겔 분말을 에폭시 고분자를 모재로 한 바인더에 함침경화를 시켜 단열재를 제작하여 표면특성과 표면분자 분석 등의 구조적 물성평가, 그리고 열적 및 기계적인 특성 등을 분석하였다. 다공성 에어로겔은 공업용 물유리를 모재로 HMDS (hexamethyl disilazane)와 헥산을 이용하여 초다공성, 초소수성 나노에어로겔 분말을 제조하였고 그 분말을 이용하여 에폭시 바인더를 이용하여 열경화법으로 에어로겔이 분산 함침되어 있는 초소수성 단열소재를 제작하였다. 다공성 실리카가 함침된 에어로겔/고분자 복합체의 열전도도는 에어로겔의 함량을 0 wt%에서 20 wt%로 증가시킴에 따라 115 mW/mK 에서 75 mW/mK 로 감소하는 등 단열효과가 향상되었다. 또한, 단열재로의 적용을 위하여 기계적 응력을 측정한 결과 에어로겔의 함침된 양이 증가할수록 압축하중은 감소하여 에어로겔의 첨가함량이 15 wt%를 초과할 경우 급격한 강도저하를 보였다. 즉 에어로겔이 단열성에는 우수한 결과를 갖지만 실리카 기공이 기공도가 증가함에 따라 기계적인 특성에 부정적인 효과로 작용한 것이다. 따라서 단열소재로 적용하기 위하여서는 기계적인 강도의 향상 및 유기바인더를 이용한 성형화 기술개발 뿐만 아니라 무기바인더 및 제형을 위한 가교기술에 보다 집중적이고 광범위한 연구가 추가로 요구된다.

References

[1] Dorcheh A. Soleimani, and Abbasi M., "Silica Aerogel : Synthesis, Properties, Characterization", Journal of materials processing, No. 199, pp. 10~26. 2008.

[2] Ge Dengtenge, Yang Lili, Li Yao, and Zhao JiuPeng, "Hydrophobic and thermal insulation properties of silica aerogel/epoxy composite", Journal of Non-crystalline Solids, No. 355, pp. 2610~2615. 2009.

[3] Ruben Baetens, Bjorn Petter Jelle, and Arild Gustavsen, "Aerogel Insulation for building application : A state-of-the-art review" Journal of energy and buildings, No. 43, pp. 761~769. 2011.

[4] Oh, K. H. and Choi, H. W., "Acoustic Characteristics of Ultra-porous Aerogel/Fiber Composite Materials" Textile Science and Engineering, Vol. 46, No. 1, pp. 48~54. 2009.

[5] Fricke J. and Emmering A., "Aerogel"Journal of American Ceramic Society, Vol. 75, No. 8, pp. 2027. 1992.

[6] Sohn, B. H., Kim, K. T., Hyun, S. H. and Sung, D. J., "Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Silica Aerogels by the Various Oxide Materials," Journal of Korean Ceramic Society, Vol. 36, No. 8, pp. 829~834. 1999.

[7] Z. Deng, J. Wang, A. Wu, J. Shen, and B. Zhou, "High Strength SiO2 Aerogel Insulation", Journal of Non-Crystalline Solids, No. 225, pp. 101~104. 1998.

[8] Moon, Y. J., Choi, J. Y., Kim, B. A., and Moon, C. K., "Effect of TiO2 Nanoparticle on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Composite", Journal of Korea Power System Engineering, Vol. 14, No. 4, pp. 68~75. 1998.

[9] Cho, B. H. "Study on Thermal Conductivity of Silica Aerogel", Master's Thesis Ceramic Engineering of Yonsei Univ. pp. 4~6. 1995.

[10] Song, I. H., Park, Y. J., Yoon, H. S., Hwang, K. Y, and Choi, S. K., "Thermal Insulation Effects and Its Materials of Multi-porous Ceramics", Machine and materials, Vol. 22, No. 4, pp7~20. 2010.

[11] Kim, D. J, "Aerogel, the Thermal Insulation Materials for Nano-scale Technology", Aerogel Korea. 2011.

저 자 소 개

박 경 우 (朴 庚 佑)

1961년 2월 11일생. 한양대학교 기계공학과 학사, 동 대학원 석사, 박사(1995년). 1995년~1999년 LG산전 연구소 책임연구원, 1999년~2001년 UC Berkeley, Post Doc., 2005년~현재 호서대학교 기계공학과 교수.

Tel : 041-540-5804
Fax : 041-540-5808
E-mail : kpark@hoseo.edu

이 연 (李 淵)

1960년 10월 11일생. 1994년~2007년 세메스 근무. 2007년~현재 호서대학교 일반대학원 메카트로닉스 공학과 재학. 2013년 메카트로닉스공학과 박사과정 수료.

Tel : 070-7724-8047
E-mail : yeon7127@hanmail.net

윤 종 국 (尹 鍾 國)

1966년 6월 14일생. 1993년 충남대학교 재료공학과 졸업(학사). 1995년 동 대학원 졸업(석사). 2002년 경북대학교 센서 디스플레이전공 졸업(박사). 1997년~2003년 성덕대학 전자공학과 전임교수. 2003년~2007년 코오롱중앙기술원 선임연구원. 2007년~2010년 금호석유화학 연구소 책임연구원. 2010년~(주)에쓰에프씨 연구소장.

Tel : 010-9002-9771
E-mail : jkn@sfcltd.co.kr

구 경 완 (丘 庚 完)

1961년 2월 5일생. 1983년 충남대학교 전자공학과 졸업(학사). 1992년 동 대학원 전자공학과 졸업(박사). 1987년 현대전자 반도체연구소 선임연구원. 1994년~2005년 영동대학교 전자·정보공학부 부교수. 2005년~현재 호서대학교 국방과학기술학과 교수.

Tel : 041-540-9541
Fax : 041-540-9548
E-mail : alarmkoo@hoseo.edu