



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0163884
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/158 (2006.01) B01J 13/00 (2018.01)
B01J 3/00 (2018.01) C01B 33/152 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/1585 (2013.01)
B01J 13/0091 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0061042
(22) 출원일자 2023년05월11일
심사청구일자 2023년05월11일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
심상은
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 81 송도더샵 그린스퀘어 105동 903호
김병석
인천광역시 미추홀구 인하로120번길 21 (용현동) 301호
민경훈
경기도 남양주시 다산중앙로 153(다산동, 다산자이 아이비플레이스) 1
(74) 대리인
특허법인 공간

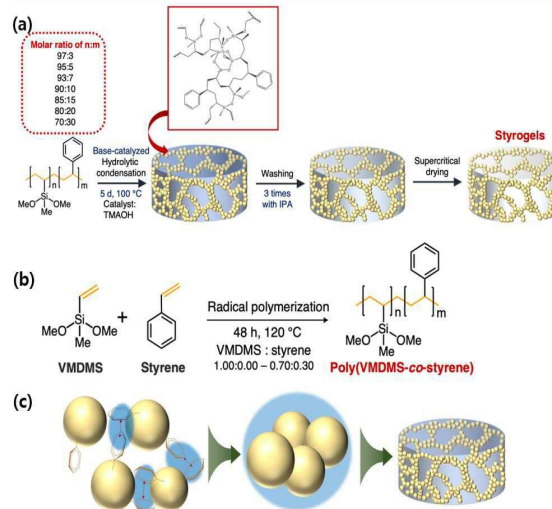
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법

(57) 요약

본 발명은 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 (a) 페닐기를 포함하는 알켄과 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 공중합하여 전구체를 제조하는 단계; (b) 상기 전구체를 염기 촉매 하에 물 또는/및 알코올 용액과 교반시켜, 습식 겔을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 습식 겔을 세척 및 건조하여 에어로겔을 제조하는 단계;를 포함하여, 에어로겔이 갖는 낮은 열전도도, 기공 구조에 따른 높은 비표면적을 유지하면서도 $\pi-\pi$ 상호작용에 의해 탄성계수를 향상시켜, 단열성 및 강성을 모두 갖는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 3/008 (2013.01)

C01B 33/152 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711190281
과제번호	2020R1A5A1019131
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	에어로겔소재연구센터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.07.01 ~ 2027.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 페닐기를 포함하는 알켄과 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 공중합하여 전구체를 제조하는 단계;
- (b) 상기 전구체를 염기 촉매 하에 물 또는/및 알코올 용액과 교반시켜, 습식 겔을 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 습식 겔을 세척 및 건조하여 에어로겔을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 페닐기를 포함하는 알켄은 스티렌(styrene), 비닐벤질 클로라이드(vinylbenzyl chloride), 비닐벤질알코올(vinylbenzyl alcohol), 비닐벤질 알데하이드(vinylbenzyl aldehyde) 및 비닐 벤조산(vinylbenzoic acid) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실란은 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane), 비닐트리에톡시 실란(vinyltriethoxysilane), 비닐다이에톡시메틸실란(vinyldiethoxymethylsilane), 비닐디메톡시메틸실란(vinylmethoxymethylsilane, VMDMS), 알릴트리메톡시실란(allyltrimethoxysilane) 및 알릴트리에톡시실란(allyltriethoxysilane) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전구체는 poly(styrene-co-VMDMS)인 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전구체는 총 몰%에 있어서, 페닐기를 포함하는 알켄을 3 몰% 이상 ~ 20 몰% 미만, 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 80 몰% 초과 ~ 97 몰% 이하로 포함하는 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (a) 단계는 페닐기를 포함하는 알켄, 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란 및 개시제를 반응기에 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 라디칼 중합하는 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 용액과 전구체 단량체의 몰비는 4 ~ 6 : 1인 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 건조는 초임계 CO₂로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 선택되는 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 에어로겔은 응집되고 가지를 갖는 클러스터(condensed and branched clusters)형태인 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법에 관한 것으로서, 실리카 에어로겔 제조시 폐닐기를 포함 하는 알켄과 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 공중합한 전구체를 사용하여, 에어로겔의 낮은 열전도도, 높은 비표면적을 유지하면서도 $\pi-\pi$ 상호작용에 의해 탄성계수를 향상시키는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리카 에어로겔은 나노 크기의 입자로 조립된 고도의 메조기공을 갖는 물질로서, 매우 큰 비표면적, 공기보다 낮은 열전도율($24\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$), 초경량 등의 특성을 나타내어 단열재, 항공우주, 에너지 저장, 촉매작용, 약물 수송, 직접 회로 등에 응용가능한 물질로 각광받고 있다.

[0003] 그러나, 실리카 에어로겔은 깨지기 쉬운 성질로 인해 적용 및 응용에 한계가 있어 기계적 물성 개선을 위한 다양한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 비특허문헌 0001은 일반적으로 사용되는 TMOS(tetramethoxysilane) 및 TEOS(tetraethoxysilane)과 같은 기존 전구체를 MTMS(methyltrimethoxysilane)와 DMDMS(dimethyldimethoxysilane)로 대체하여 기계적 물성을 개선하였다. MTMS는 TMOS 또는 TEOS 보다 실리콘 원자당 결합하는 실록산의 수가 적어 상대적으로 가교 밀도가 낮고 미반응 메틸 그룹으로 인해 네트워크가 유연해졌다. 그러나, 저밀도에서의 에어로겔의 낮은 탄성계수로 인해 단열재에 적용하는데 한계가 있고, MTMS/DMDMS 유래 축합물의 강한 소수성으로 인해 수성졸에서 상 분리가 발생하므로 균일한 겔 제조를 위한 별도의 상 분리 억제단계가 필요하다.

[0005] 실리카 에어로겔의 기계적 물성을 개선하기 위한 또 다른 방법으로 셀룰로오스 나노섬유, 그래핀, 탄소나노튜브 등의 충전제를 첨가하거나 또는 유기화합물을 가교 또는 코팅하여 하이브리드 에어로겔을 제조하는 유-무기 혼성화 방법이 있다.

- [0006] 비특허문헌 0002는 하이브리드 유-무기 에어로겔 합성에 관한 것으로서, TEOS(Tetraethyl orthosilicate)와 함께 자유 라디칼 중합된 TPS(triethoxy(1-phenylethenyl)silane)를 실란계 전구체로 도입하여 하이브리드 에어로겔을 제조함으로써, 페닐/비닐 혼성 에어로겔에 의해 기계적 강도 및 소수성이 향상된다.
- [0007] 그러나, 유-무기 에어로겔의 경우 일반적으로 기공이 폴리머에 의해 부분적으로 채워지거나 또는 차단되기 때문에 다공성과 단열 능력이 감소되고 유기물 도입으로 인한 상분리 현상 또한 해결해야 하는 문제로 작용한다.
- [0008] 또한, 충전제를 첨가하는 경우, 실리카 에어로겔의 기계적 물성은 향상될 수 있으나 일반적으로 에어로겔이 갖는 투명성, 높은 표면적, 단열성 등의 물성은 상실되어 적용 및 응용에 한계가 있다.
- [0009] 따라서 적절한 유기물의 도입으로 실리카 에어로겔의 기계적 물성을 향상시키면서도 높은 비표면적을 갖는 에어로겔의 기공구조를 유지하여, 강성 및 단열성을 모두 나타낼 수 있는 실리카 에어로겔 제조방법이 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Synthesis of New Flexible Aerogels from Di- and Trifunctional Organosilanes, MRS Online proceeding library 1306, Article number:422(2011)
- (비특허문헌 0002) Structural and mechanical properties of hybrid silica aerogel formed using triethoxy(1-phenylethenyl)silane, Microporous and Mesoporous Materials Volume 298, 15 May 2020, 110092

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 종래 기술의 문제점을 개선하기 위하여, 실리카 에어로겔 제조 시 유기물을 도입하여 기계적 물성을 향상시키면서도 높은 비표면적을 갖는 에어로겔의 기공구조 및 낮은 열 전도도를 유지하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 일 측면으로, (a) 페닐기를 포함하는 알켄과 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 공중합하여 전구체를 제조하는 단계; (b) 상기 전구체를 염기 촉매 하에 물 또는/및 알코올 용액과 교반시켜, 습식 겔을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 습식 겔을 세척 및 건조하여 에어로겔을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법을 제공한다.
- [0014] 일 실시예로, 상기 페닐기를 포함하는 알켄은 스티렌(styrene), 비닐벤질 클로라이드(vinylbenzyl chloride), 비닐벤질알코올(vinylbenzyl alcohol), 비닐벤질 알데하이드(vinylbenzyl aldehyde) 및 비닐 벤조산(vinylbenzoic acid) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0015] 일 실시예로, 상기 실란은 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane), 비닐트리에톡시 실란(vinyltriethoxysilane), 비닐다이에톡시메틸실란(vinyldiethoxymethylsilane), 비닐디메톡시메틸실란(vinyldimethoxymethylsilane, VMDMS), 알릴트리메톡시실란(aryltrimethoxysilane) 및 알릴트리에톡시실란(aryltriethoxysilane) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0016] 일 실시예로, 상기 전구체는 poly(styrene-co-VMDMS)일 수 있다.
- [0017] 일 실시예로, 상기 전구체는 총 몰%에 있어서, 페닐기를 포함하는 알켄을 3 몰% 이상 ~ 20 몰% 미만, 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 80 몰% 초과 ~ 97 몰% 이하로 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시예로, 상기 (a) 단계는 페닐기를 포함하는 알켄, 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란 및 개시제를 반응기에 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 라디칼 중합할 수 있다.
- [0019] 일 실시예로, 상기 (b) 단계에서, 용액과 전구체 단량체의 몰비는 4 ~ 6 : 1일 수 있다.

[0020] 일 실시예로, 상기 (c) 단계에서 건조는 초임계 CO₂로 이루어질 수 있다.

[0021] 본 발명은 다른 일 측면으로, 상기 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔을 제공한다.

[0022] 일 실시예로, 상기 에어로겔은 응집되고 가지를 갖는 클러스터(condensed and branched clusters)형태일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 실리카 에어로겔 제조시 페닐기를 포함하는 알켄과 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 공중합한 전구체를 사용함으로써, 에어로겔이 갖는 낮은 열전도도, 기공 구조에 따른 높은 비표면적을 유지하면서도 π - π 상호작용에 의해 탄성계수를 향상시켜, 단열성 및 강성을 모두 갖는 에어로겔을 제조할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 비교적 간단한 공정에 의해 단열성 및 강성을 모두 갖는 에어로겔을 제조할 수 있고, 종래 유기 하이브리드 전구체를 사용함에 따라 발생된 상분리 현상이 나타나지 않으므로, 이를 해결하기 위한 별도의 공정이 필요하지 않다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) poly(VMDMS-co-styrene) 유래 에어로겔의 제조공정과 (b) 상기 에어로겔 제조공정 중 전구체 제조공정 및 (c) 상기 제조공정에 있어서 페닐기에 의한 응집 효과를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 SEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 에어로겔의 기공분포를 BJH plot으로 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 밀도-탄성계수를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시예를 포함한 발명의 구성을 상세히 설명한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0027] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] 본 발명은 일 측면으로, (a) 페닐기를 포함하는 알켄과 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 공중합하여 전구체를 제조하는 단계; (b) 상기 전구체를 염기 촉매 하에 물 또는/및 알코올 용액과 교반시켜, 습식 겔을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 습식 겔을 세척 및 건조하여 에어로겔을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 초단열 및 강성을 갖는 에어로겔 제조방법을 제공한다.

[0030] 도 1은 본 발명에 따른 에어로겔 제조공정을 나타낸 일 실시예로, 이를 참고하여 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명에 있어서, (a) 단계는 페닐기를 포함하는 알켄과 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 공중합하여 전구체를 제조하는 단계이다.

[0032] 도 1(b)를 참고하면, (a) 단계는 페닐기를 포함하는 알켄과 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 라디칼 개시제와 함께 반응기에 첨가하여 라디칼 중합함으로써, 페닐기를 포함하는 알켄과 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란이 공중합된 전구체를 제조하며, 상기 전구체는 총 몰%에 있어서, 페닐기를 포함하는 알켄을 3 몰% 이상 ~ 20 몰% 미만, 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란을 80 몰% 초과 ~ 97 몰% 이하로 포함한다.

- [0033] 상기 페닐기를 포함하는 알켄이 3 몰% 미만으로 포함될 경우, 페닐기의 함량이 미미하여 이에 따른 효과를 충분히 나타낼 수 없고, 20 몰% 이상인 경우는 에어로겔 제조시 페닐기에 의한 과도한 응집효과로 기공이 현저히 감소하여 단열성능이 감소된다. 또한, 상기 실란의 몰비가 80 몰% 이하인 경우, 실란의 함량이 불충분하여 에어로겔의 기본적인 기공구조 및 단열성능을 나타낼 수 없고, 97 몰%을 초과하는 경우, 페닐기를 포함하는 알켄의 함량이 감소하게 되어 페닐기의 효과가 충분히 발현될 수 없다. 바람직하게는, 상기 페닐기를 포함하는 알켄은 10 ~ 15 몰%이고, 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란은 85 ~ 90 몰%이다.
- [0034] 상기 페닐기를 포함하는 알켄은 스티렌(styrene), 비닐벤질 클로라이드(vinylbenzyl chloride), 비닐벤질알코올(vinylbenzyl alcohol), 비닐벤질 알데하이드(vinylbenzyl aldehyde), 비닐 벤조산(vinylbenzoic acid) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 스티렌으로 한다.
- [0035] 상기 비닐기 및 알콕시기를 포함하는 실란은 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane), 비닐트리에톡시 실란(vinyltriethoxysilane), 비닐다이에톡시메틸실란(vinyldiethoxymethylsilane), 비닐디메톡시메틸실란(vinyldimethoxymethylsilane, VMDMS), 알릴트리메톡시실란(aryltrimethoxysilane), 알릴트리에톡시실란(aryltrietoxysilane) 중 선택되는 어느 하나 이상이고, 바람직하게는 비닐디메톡시메틸실란(VMDMS)으로 한다.
- [0036] 상기 비닐디메톡시메틸실란의 경우, 비닐기 및 3개의 알콕시기만으로 이루어진 실란과 달리 비닐기, 2개의 알콕시기 및 알킬기를 포함하고 있어, 졸-겔 반응에 의한 에어로겔 제조 시 가수분해 반응 후, 하이드록실기가 33% 감소하게 되어 소수성이 향상되고, 반응사이트의 감소로 보다 유연(flexible)하다.
- [0037] 상기 (a) 단계에서 제조되는 전구체는 poly(styrene-co-VMDMS)인 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 (a) 단계에서 라디칼 개시제는 통상적으로 사용되는 개시제를 사용할 수 있어 한정되지 않으나, 열분해 반응에 의해 라디칼을 생성하는 개시제일 수 있고, 일 예로서, 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 아세틸 페옥사이드(acetyl peroxide), 다이라우로일 퍼옥사이드(dilauryl peroxide), 디-tert-부틸-퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide, DTBP) 등의 과산화물, 아조 화합물 등 일 수 있으며, 바람직하게는 DTBP일 수 있다.
- [0039] 상기 (a) 단계의 반응 온도는 개시제 및 공중합하는 실란 및 알켄의 종류에 따라 조절될 수 있고, 100 ~ 150 ℃ 일 수 있다. 상기 반응 온도 범위를 벗어날 경우, 라디칼을 생성할 수 없어 중합이 이루어지지 않거나 또는 중합도가 너무 높아져 용매에 고분자가 잘 녹지 않을 수 있다.
- [0040] 본 발명에 있어서, (b) 단계는 상기 전구체를 염기 촉매 하에 물 또는/및 알코올 용액과 교반시켜, 습식 겔을 형성하는 단계이다.
- [0041] 졸-겔법에 의한 에어로겔 제조는 일반적으로 하나 이상의 실리콘 화합물이 물 또는 물-알코올 혼합물에 용해되어 졸 용액을 형성하고, 이후 상기 졸에 존재하는 화합물들을 pH 변화로 인한 계(system)의 탈안정화로 반응하여 습윤 겔을 형성한다.
- [0042] 본 발명의 경우, 상기 전구체는 염기 촉매하에서 물 또는/및 알코올 용액과 교반되어 가수분해 축합에 의해 습식 겔을 형성하므로, 염기 촉매에 의해 친핵성 수산기 또는 탈양성자화된 실라놀기(silanol group)는 알콕시실란의 실리콘 원자에 결합되게 되어, 응집되고 가지를 갖는 클러스터(condensed and branched clusters) 형태의 습식 겔을 형성한다. 더욱이, 상기 겔은 도 1(c)와 같이 페닐기를 포함한 전구체에 의해 형성되므로, 상기 페닐기에 의한 입자간의 $\pi-\pi$ 인력 상호작용으로 입자의 응집이 증가되어 두꺼운 지주(struts)를 갖는 에어로겔을 형성한다.
- [0043] 한편, 본 발명에 따른 에어로겔은 지주가 두꺼운 에어로겔로 형성되어 강성이 향상되면서도 충분한 메조기공으로 이루어진 기공 구조 및 높은 비표면적을 가짐에 따라 Knusen 효과에 의해 낮은 열전도도를 유지한다.
- [0044] 상기 (b) 단계에서, 염기 촉매는 통상적으로 에어로겔 제조시 사용되는 중성이상의 pH를 갖는 염기 촉매일 수 있어 한정되지 않으나, 일 예로, 탄산나트륨(Na_2CO_3), 플루오린화암모늄(Ammonium fluoride, NH_4F), 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide, TMAOH)일 수 있고, 바람직하게는 반응속도 향상을 위해, pH 10 이상의 염기 촉매, 일 예로, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide, TMAOH)일 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 전구체와 교반되는 용액은 전구체의 용해성을 고려하여 물 또는/ 및 알코올로 조절될 수 있다. 전구체의 물에 대한 용해성이 감소하는 경우, 물 및 알코올 혼합용액에 전구체를 첨가하여 염기 촉매하에서 교반하는 것이 가수분해 축합에 유리하기 때문이다.

- [0046] 이때, 상기 용액(물 또는/ 및 알코올)과 전구체 단량체의 몰비는 4 ~ 6 : 1 일 수 있다. 상기 용매가 전구체 단량체 1 mol에 대해 몰비가 4 미만인 경우, 밀도가 높아져 단열효과가 감소하고 용매의 몰비가 6을 초과하는 경우, 밀도는 낮아지나 반응속도가 느려지고 기계적 강도가 현저하게 감소되며 건조시 손상도가 증가되어 깨지거나 수축되게 된다.
- [0047] 또한, 상기 (b) 단계에서의 졸-겔 반응을 위한 온도는 50 ~ 150 °C일 수 있다. 반응온도가 50 °C미만인 경우 반응속도가 느려져 겔의 기계적 강도가 낮아지고, 150 °C를 초과하는 경우 용매가 증발되어 원하는 구조를 제조할 수 없기 때문이다. 반응시간은 여러 조건을 고려하여 조절될 수 있어 제한되지 않는다.
- [0048] 본 발명에 있어서, (c) 단계는 상기 습식 겔을 세척 및 건조하여 에어로겔을 제조하는 단계로서, 상기 세척 및 건조는 통상적으로 알려진 방법에 따라 수행될 수 있어, 한정되지 않으나, 일 예로 상기 세척은 습식 겔의 기공 내에 함유된 용매 및 반응산물을 이소프로필 알코올, 벤질알코올, 메틸알코올, 에틸알코올 등의 알코올 용액으로 세척할 수 있다.
- [0049] 또한, 건조는 일 예로 기공에 함유된 액체를 초임계 CO₂ 조건에서 추출하는 방법으로 수행될 수 있고, 상기 초임계 CO₂에 의한 건조 시 온도 및 압력은 여러 조건을 고려하여 조절될 수 있어 한정되지 않으나, 5 ~ 15 MPa, 5 ~ 100 °C일 수 있다.
- [0050] 상기 본 발명의 공정에 따라 제조된 에어로겔은 페닐기에 의한 입자간의 π - π 인력 상호작용으로 입자의 응집이 증가되어 두꺼운 지주(struts)를 가짐에 따라 강성이 증가하면서도 일반적으로 에어로겔이 갖는 충분한 기공 구조, 높은 비표면적 및 낮은 열전도도를 유지할 수 있어, 강성 및 단열성이 요구되는 다양한 분야에 적용될 수 있다.
- [0051] 이하, 본 발명을 실시예로서 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0052] <실시예>
- [0053] 1. 에어로겔 전구체 합성
- [0054] (1) poly(styrene-co-VMDMS) 전구체 합성
- [0055] 스타이렌(styrene), VMDMS(vinyl dimethoxymethylsilane) 및 DTBP(di-*tert*-butyl peroxide)를 열수반응기의 라이너에 충전하고, 상기 라이너를 Ar으로 10분간 플러싱한 후, 밀봉하였다. 이 후, 상기 열수반응기를 120 °C의 오븐에 48시간 동안 정치한 후, 상온에서 서서히 냉각시켜, 점성이 있고 투명한 액체의 poly(styrene-co-VMDMS)를 합성하였으며, 잔류 화학물질은 100 °C 진공오븐에서 12시간 동안 제거하였다.
- [0056] 단, 상기 제조된 poly(styrene-co-VMDMS) 전구체에 있어서, 스타이렌 함량을 제외한 다른 조건들(분자량 등)은 유사하도록 DTBT로 조절하였다.
- [0057] 이에 따라 제조된 poly(styrene-co-VMDMS) 전구체는 스타이렌 함량에 따라, VMDMS:스타이렌 몰비를 0.97 ~ 0.7 : 0.03 ~ 0.3으로 하고, St-x(x: 스타이렌 몰%)로 표시하였다.
- [0058] (2) PVMDMS(polymethyldimethoxysilane) 전구체 합성
- [0059] 스타이렌을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 상기 poly(styrene-co-VMDMS) 전구체 합성법에 따라 점성이 있고 투명한 액체의 PVMDMS 전구체를 합성하였다.
- [0060] 단, 상기 poly(styrene-co-VMDMS)와 비교를 위해, 분자량이 유사하게 제조될 수 있도록, DTBT로 조절되었다.
- [0061] 하기 표 1에 상기 제조된 전구체의 구성 및 사용된 개시제의 비율을 나타내었다.(Si+Ph는 실란과 스티렌의 단량체 개수(mol)을 의미한다.)

표 1

샘플	VMDMS/(Si+Ph) (molmol ⁻¹)	Styrene/(Si+Ph) (molmol ⁻¹)	DTBP/(Si+Ph) (mol%)	분자량(molg ⁻¹)	분산도
PVMDMS(St-0)	1.00	0.00	5.0	11728	5.2
St-3	0.97	0.03	5.5	6485	3.1
St-5	0.95	0.05	6.0	8091	3.8
St-7	0.93	0.07	6.3	6614	3.9

St-10	0.90	0.10	6.5	9670	5.6
St-15	0.85	0.15	6.7	9999	5.9
St-20	0.80	0.20	6.9	8337	3.8
St-30	0.70	0.30	7.0	13473	5.3

2. 에어로겔 합성

(1) poly(styrene-co-VMDMS) 유래 에어로겔 합성

상기 합성된 poly(styrene-co-VMDMS) 전구체를 BnOH(Benzyl alcohol), 물 및 염기 촉매 수용액 TMAOH(Tetramethylammonium hydroxide)(10wt% TMAOH 수용액)과 상온에서 혼합한 후, 상기 혼합물을 폴리프로필렌 용기로 옮겨 밀봉하였다. 상기 용기는 100 ℃ 오븐에 5일 동안 넣어 겔화 및 숙성시켜, 습윤 겔을 얻었다.

이 후, 상기 습윤 겔을 IPA(isopropyl alcohol)로 60 ℃에서 3회(각 12 시간)세척하여 미반응 반응물 및 부산물을 제거하였다. 세척된 습윤겔을 10 MPa 하에서 40 ℃에서 초임계 CO₂로부터 건조시켰다.

상기 공정에 의해 제조된 에어로겔은 Styrogel-X로 기재하였으며(여기서, X는 전구체 중합 중 스티렌의 몰비%를 의미), 상기 공정에서 사용된 각 성분의 함량은 하기 표 2와 같다.

(2) PVMDMS(polymethydimethoxysilane) 유래 에어로겔 합성(비교예 1)

에어로겔 전구체로서 상기 합성된 PVMDMS 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 poly(styrene-co-VMDMS) 유래 에어로겔 합성방법에 따라 하기 표 2의 함량으로 에어로겔을 제조하였으며, PVMDMS aerogel로 기재하였다.

표 2

	전구체	전구체 (g)	BnOH (g)	H ₂ O (g)	TMAOH 용액 (g)
비교예 1 (PVMDMS aerogel)	PVMDMS	2	7.36	0.13	0.41
실시예 1 (Styrogel-3)	St-3	2	7.41	0.12	0.42
실시예 2 (Styrogel-5)	St-5	2	7.44	0.11	0.42
실시예 3 (Styrogel-7)	St-7	2	7.47	0.09	0.42
실시예 4 (Styrogel-10)	St-10	2	7.48	0.08	0.42
실시예 5 (Styrogel-15)	St-15	2	7.60	0.05	0.43
비교예 2 (Styrogel-20)	St-20	2	7.69	0.02	0.43
비교예 3 (Styrogel-30)	St-30	2	7.87	0.00	0.44

(3) TEOS 유래 에어로겔 합성(비교예 4)

에어로겔 전구체로서 TEOS를 사용한 것을 제외하고는 상기 poly(styrene-co-VMDMS) 유래 에어로겔 합성방법에 따라 에어로겔을 제조하고, TEOS로 기재하였으며, 이때 BnOH (g)와 H₂O (g)의 총 합은 7.4 ~ 8.0 g으로 조절되었다.

(4) MTMS 유래 에어로겔 합성(비교예 5)

에어로겔 전구체로서 MTMS를 사용한 것을 제외하고는 상기 poly(styrene-co-VMDMS) 유래 에어로겔 합성방법에 따라 에어로겔을 제조하고, MTMS로 기재하였다. 이때 BnOH (g)와 H₂O (g)의 총 합은 7.4 ~ 8.0 g으로 조절되었다.

3. 에어로겔의 물성분석

- [0076] 도 2 내지 도 5와 하기 표 3은 상기 제조된 에어로겔의 물성을 분석하여 나타낸 것이다.
- [0077] (1) SEM 분석
- [0078] 도 2는 상기 제조된 에어로겔의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0079] 도 2에서, PVMDMS 유래 에어로겔(비교예 1)은 얇고 잘 분산된 실리카 나노입자로 이루어진 반면, poly(styrene-co-VMDMS) 유래 에어로겔(실시예 2, 4 및 비교예2)은 나노구조가 응집된 형태를 나타내었다.
- [0080] 특히, 스타이렌이 10 mol%이상 포함된 poly(styrene-co-VMDMS) 유래 에어로겔(실시예 4 및 비교예 2)의 경우, 보다 뚜렷한 나노구조의 응집경향과 함께 두꺼운 지주(struts)로 구성된 형태를 나타내었다.
- [0081] 즉, 실시예 4(Styrogel-10)는 PVMDMS(비교예 1)와 거의 동일한 입자 크기를 가짐에도 불구하고 형태에 있어서는 보다 두꺼운 지주(struts)로 구성되며, 비교예2(Styrogel-20)는 입자의 응집 증가로 인해 실시예 4 보다 더 두꺼운 지주(struts)로 구성되었다.
- [0082] 상기 결과로부터, 페닐기 함량이 증가할수록 입자간의 $\pi-\pi$ 인력 상호작용이 강화되어 에어로겔의 구조가 두꺼워지는 것을 알 수 있다.
- [0083] (2) 비표면적, 기공 분석
- [0084] 도 3은 상기 제조된 에어로겔의 기공분포를 질소흡착법 및 BJH plot으로 계산하여 나타낸 것이고, 하기 표 3의 비표면적(Specific Surface Area, SSA)은 Branauer-Emmett-Teller를 사용한 흡착곡선으로 분석하였다.
- [0085] 이를 통해, 스타이렌이 20 mol% 이상(비교예 2(Styrogel-20)) 포함된 poly(styrene-co-VMDMS) 전구체로 에어로겔을 제조할 경우, 기공률이 감소되어 단열성능이 감소될 것으로 보여지며, 비표면적의 급격한 감소 또한 나타났다. 상기 스타이렌의 함량이 20 mol% 미만인 경우에는, 에어로겔이 두꺼운 구조를 가짐에도 불구하고 비표면적(SSA)에 큰 영향을 나타내지 않음을 알 수 있다.
- [0086] (3) 탄성계수
- [0087] (a) 응력-변형률 곡선
- [0088] 에어로겔의 기계적 성질과 $\pi-\pi$ 상호작용간의 관계를 알아보기 위해, 40 %의 변형률로 일축 압축시험(uniaxial compression test)을 실시하여, 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 도 4에 나타내었으며, 표 3의 탄성계수는 상기 응력-변형률 곡선의 선형 탄성 영역(0 ~ 5% 범위)의 기울기를 통해 구하였다.(상기 일축 압축시험에 있어서, 모든 에어로겔은 40%의 변형률을 거친 후에도 손상되지 않았다.)
- [0089] 도 4의 응력 변형률 곡선에 의하면, PVMDMS 에어로겔(비교예 1)의 경우, 변형률이 약 40%에 이르는 동안 Stress가 완만하게 증가하는 반면, 스타이렌을 함유하는 에어로겔은 스타이렌 함량이 증가됨에 따라 탄성 영역이 더 짧아지고(실시예 2, 3, 4, 5는 각각 strain 약 35, 30, 25, 15 %에서 stress가 급격히 증가) 초기 치밀화 영역을 나타내었다. 이는 다공성 감소에 의해 발생되었다.
- [0090] 또한, 표 3을 통해, 페닐기의 함량이 증가할수록 탄성계수가 증가됨을 확인할 수 있다. 이는, 스타이렌 함량이 증가됨에 따라 $\pi-\pi$ 상호작용 증가로 에어로겔이 두꺼운 구조로 형성되기 때문으로, 스타이렌 함량을 조절함으로써, 에어로겔의 강성(탄성계수)를 조절할 수 있음을 알 수 있다.
- [0091] (b) 밀도-탄성계수
- [0092] 도 5는 상기 제조된 에어로겔의 밀도에 따른 탄성계수를 나타낸 것으로서, 기존의 단량체 전구체 기반 에어로겔(TEOS 및 MTMS 기반 에어로겔)에 비해 중합된 전구체 기반 에어로겔인 PVMDMS 에어로겔(비교예 1)은 동일한 밀도에서 높은 탄성 계수를 나타내며, 다양한 페닐 함량을 가진 Styrogel(실시예 5 및 비교예 2)은 동일한 밀도에서 PVMDMS 에어로겔보다 훨씬 더 높은 탄성 계수를 나타낸다.
- [0093] 일반적으로 탄성계수와 열 전도도는 벌크 밀도(bulk density)에 상당한 영향을 받으며, 상기 벌크 밀도의 증가는 열 전도도의 증가로 이어진다.
- [0094] 그러나, 상기 결과로부터, 페닐기 함량이 증가된 에어로겔(실시예 5 및 비교예 2)은 $\pi-\pi$ 상호작용 증가에 의해 벌크 밀도를 증가시키지 않으면서 탄성계수를 증가시킬 수 있어, 높은 탄성계수를 가지면서도 낮은 열 전도도를 유지할 수 있음을 알 수 있다.

(4) 열전도율

표 3의 상기 에어로겔에 따른 열 전도도는 HotDisk TPS2500 thermal constants analyzer (Therm Test Inc, Sweden)와 지름 6.4mm의 Kapton sensor를 사용하여 측정하였다.

이를 통해, Styrogel의 경우, 페닐 함량에 따라 탄성계수가 증가하면서도 여전히 낮은 열전도도를 유지하여 우수한 단열특성을 가질 수 있음을 확인할 수 있다.

일반적으로 다공성 물질의 총 열전도도는 고체전도도, 기체전도도 및 복사열전도도의 총합이며, 복사열에 의한 열전도율은 상온에서 소량이기 때문에 열전도율은 주로 고체 및 기체 전도도에 의해 결정된다.

상기 제조된 Styrogel의 경우, 상호 연결된 나노 입자 네트워크 구조 사이의 넓은 면적으로 인해 고체 전도도는 증가하는 반면, 메조기공(2-70nm)을 함유함에 따라 Knudsen 효과로 가스 열전도도는 낮으므로, Styrogels는 높은 탄성 계수를 가지면서도 낮은 열 전도도를 유지할 수 있다.

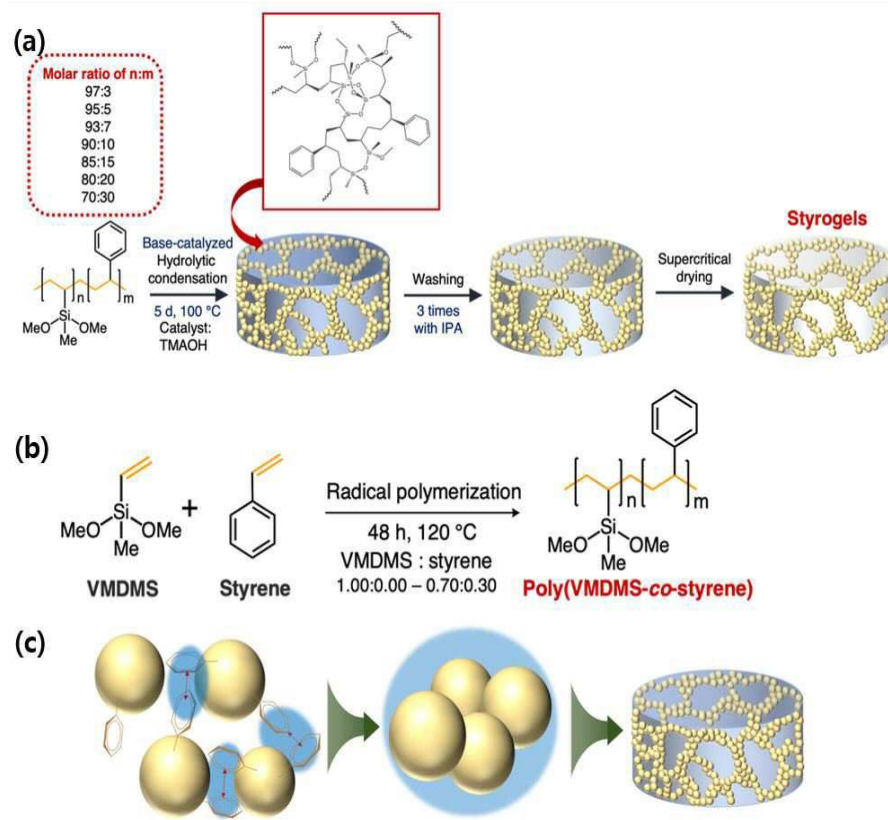
표 3

	전구체	열 전도도 (mW m ⁻¹ K ⁻¹)	탄성계수 (MPa)	ρ_{bulk} (g cm ⁻³)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
비교예 1(PVMDMS aerogel)	PVMDMS(St-0)	16.3	4.86	0.216	1030
실시예 1(Styrogel-3)	St-3	14.9	5.17	0.218	955
실시예 2(Styrogel-5)	St-5	18.2	5.78	0.223	901
실시예 3(Styrogel-7)	St-7	16.4	9.07	0.251	767
실시예 4(Styrogel-10)	St-10	17.7	11.88	0.238	999
실시예 5(Styrogel-15)	St-15	19.4	29.35	0.243	890
비교예 2(Styrogel-20)	St-20	21.3	31.08	0.244	509
비교예 3(Styrogel-30)	St-30	21.7	33.38	0.341	-

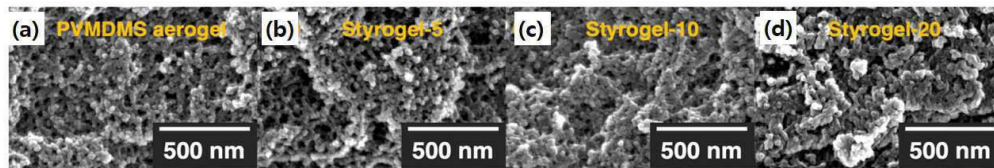
상기 분석 결과로부터, 에어로겔 전구체인 폴리(VMDMS-co-styrene)의 합성 제어에 의해 에어로겔의 강성 및 단열 특성을 모두 구현할 수 있음을 알 수 있다.

도면

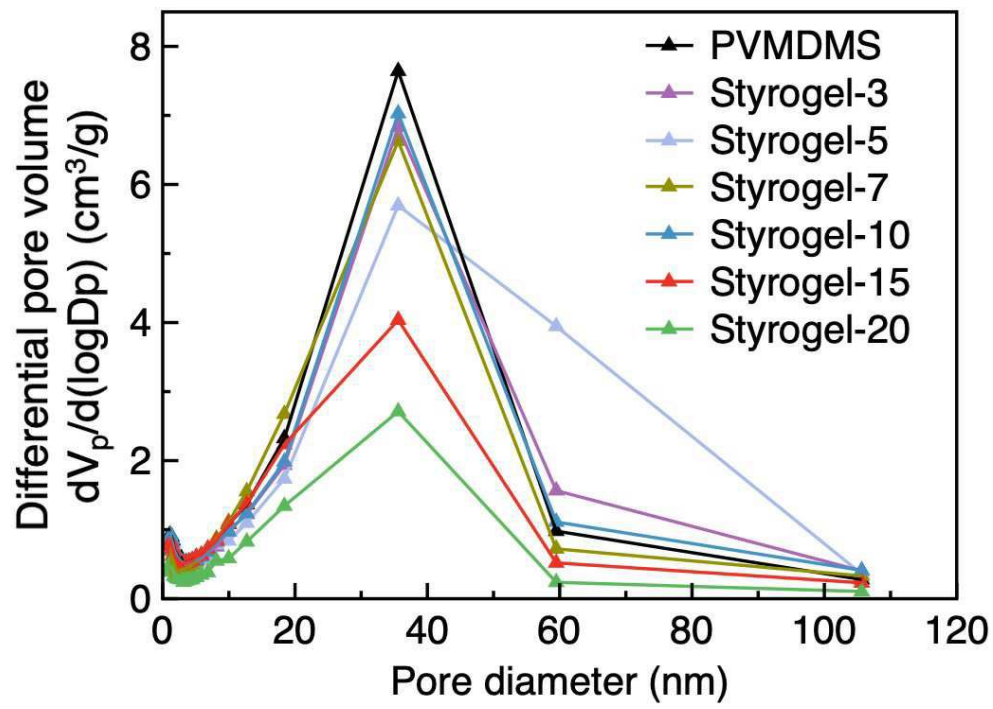
도면1



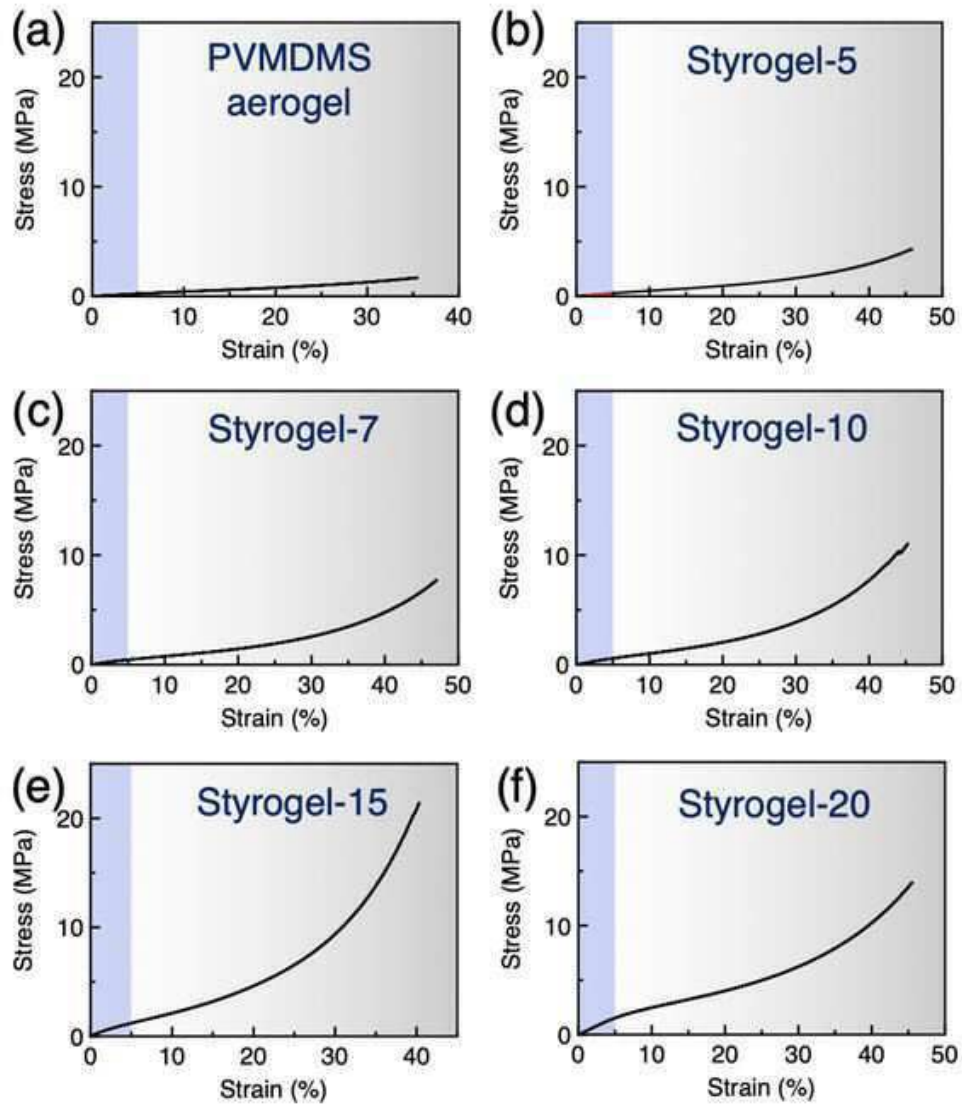
도면2



도면3



도면4



도면5

