



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0077262
(43) 공개일자 2020년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/158 (2006.01) C01B 33/159 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/1585 (2013.01)
C01B 33/159 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0166612
(22) 출원일자 2018년12월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김미리
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
백세원
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

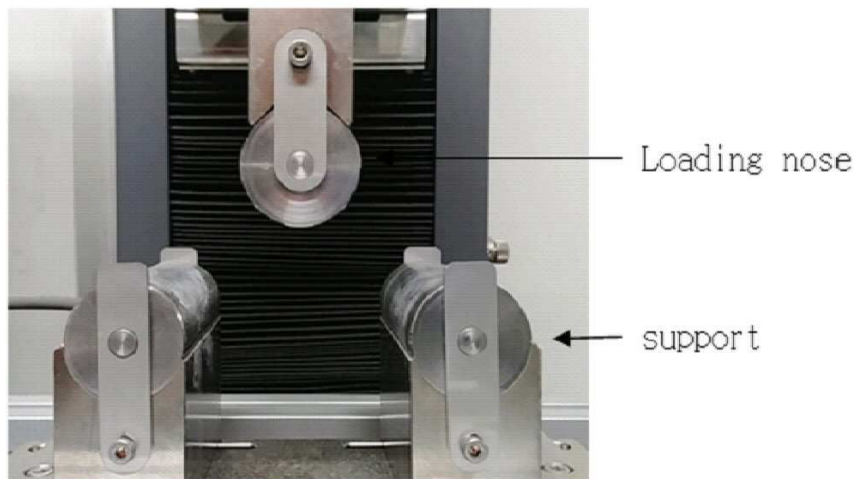
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법은 블랭킷용 기재에 함침시키기 전 실리카 전구체용액에 대해 예비 겔화 단계를 수행하여, 부분적으로 겔화가 진행된 고점도의 실리카 졸을 사용함으로써 점도가 매우 낮은 액상의 실리카 졸에 비해 취급이 용이하고, 원재료의 손실을 최소화할 수 있으며, 겔화 시간이 크게 단축되어 공정 효율을 매우 개선시킬 수 있다. 또한, 본 발명은 고점도의 실리카 졸을 사용함으로써 겔화 시 온도, 습도 등의 외부 조건에 따라 겔화 시간이 변하지 않고 균일한 겔화 시간을 유지할 수 있으므로 제조되는 에어로겔 블랭킷의 물성의 균일도를 높일 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

강태경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김종훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

오명은

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 실리카 전구체 용액을 포함하는 반응 용액을 준비하는 단계;
- 2) 상기 반응 용액에 염기 촉매를 첨가하고 예비 겔화를 수행하여 25 °C에서의 점도가 30 Pa·s 내지 85 Pa·s 인 실리카 졸을 형성하는 단계;
- 3) 상기 실리카 졸을 블랭킷용 기재에 투입하여 함침시키고, 겔화를 수행하는 단계;를 포함하는 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리카 졸은 25 °C에서의 점도가 35 Pa·s 내지 75 Pa·s 인 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1)의 반응 용액은 소수성 화합물을 더 포함하며,

상기 소수성 화합물은 실라잔계 화합물, 실록산계 화합물 및 알콕시실란계 화합물 중 선택된 하나 이상인 것이며, 하나 이상의 소수성 치환기를 포함하는 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 소수성 화합물은 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane, MTES), 디메틸디에톡시실란(dimethyldiethoxysilane, DMDES), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS), 트리메틸에톡시실란(trimethylethoxysilane, TMES), 에틸트리에톡시실란(ethyltriethoxysilane, ETES), 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane, VTES), 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane, PTES) 및 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 실리카 졸의 실리카 밀도는 1 내지 80 kg/m² 인 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 3)에서 상기 실리카 졸은 스파이크 롤러 또는 니들 인젝터를 사용하여 블랭킷용 기재에 투입되는 것

인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실리카 전구체 용액은 실리카 전구체, 산성 수용액 및 유기용매를 혼합한 용액인 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 3)은 상기 실리카 졸을 이동요소 상 블랭킷용 기재에 투입하여 함침시키는 단계인 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 4) 이후 겔화된 실리카 습윤겔 블랭킷을 숙성하는 단계;

숙성된 실리카 습윤겔 블랭킷을 표면개질 하는 단계; 및

표면개질된 실리카 습윤겔 블랭킷을 건조하는 단계를 더 포함하는 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 2)의 예비 겔화 및 상기 단계 3)의 겔화는 총 5 분 내지 45 분 동안 수행되는 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 굴곡탄성률을 가지는 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있으며, 우수한 공정 효율을 가지는 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 에어로겔(aerogel)은 90~99.9% 정도의 기공율과 1~100 nm 범위의 기공크기를 갖는 초다공성의 고비표면적($\geq 500 \text{ m}^2/\text{g}$) 물질로서, 뛰어난 초경량/초단열/초저유전 등의 특성을 갖는 재료이기 때문에 에어로겔 소재 개발연구는 물론 투명단열재 및 환경 친화적 고온형 단열재, 고집적 소자용 극저유전 박막, 촉매 및 촉매 담체, 슈퍼 커패시터용 전극, 해수 담수화용 전극 재료로서의 응용연구도 활발히 진행되고 있다.

[0005] 에어로겔의 가장 큰 장점은 종래 스티로폼 등의 유기 단열재보다 낮은 $0.300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 이하의 열전도율을 보이는 슈퍼단열성(super-insulation)이다. 또한, 유기단열재의 치명적인 약점인 화재 취약성과 화재시 유해가스 발생을 해결할 수도 있다.

- [0007] 일반적으로 에어로겔은 물유리, TEOS 등의 실리카 전구체로부터 습윤겔을 제조하고, 습윤겔 내부의 액체성분을 미세구조 파괴 없이 제거하여 제조된다. 대표적인 실리카 에어로겔의 형태는 분말, 과립, 모노리스의 세 가지로 나눌 수 있으며, 일반적으로는 분말의 형태로 제조된다.
- [0008] 분말의 경우 섬유와 복합화하여 에어로겔 블랭킷(blanket) 또는 에어로겔 시트(sheet) 등과 같은 형태의 제품화가 가능하며, 블랭킷 또는 시트의 경우 유연성을 가지고 있어 임의의 크기나 형태로 굽히거나, 접거나 자를 수 있다. 이에, LNG 선의 단열패널, 공업용 단열재와 우주복, 교통 및 차량, 전력생산용 단열재 등과 같은 공업용으로서의 응용뿐 아니라 재킷이나 운동화류 등과 같은 생활용품에도 적용이 가능하다. 또한, 아파트와 같은 주택에서 지붕이나 바닥뿐만 아니라 방화문에서 실리카 에어로겔을 사용할 경우 화재 예방에 큰 효과가 있다.
- [0009] 여기에서 에어로겔 블랭킷은 섬유 등과 같은 블랭킷용 기재에 에어로겔이 함침된 물질을 말하는 개념이며, 상기 에어로겔 블랭킷의 제조방법은 겔 캐스팅(Gel casting) 방법과 에어로겔 파우더나 과립을 제조한 뒤 바인더를 이용하여 블랭킷용 기재에 침적시키는 방법으로 나뉜다.
- [0010] 겔 캐스팅 방법으로 제조한 제품은 물성이 좋기 때문에 현재까지 사용량의 대부분을 차지하며, 현재 상용화된 기술로는 롤투롤(roll-to-roll)기법을 이용한 겔 캐스팅 방법이 알려져 있다. 롤투롤 기법을 이용한 겔 캐스팅 방법은 구체적으로, 컨베이어 벨트와 같은 이동요소 상에 섬유를 위치시키고, 현탁액 상태의 실리카 졸을 분사하여 섬유에 함침시킨 후 겔화가 완료될 때까지 이동요소 상에서 섬유를 이동시키고, 겔화가 완료되면 겔과 복합된 섬유(블랭킷)를 감아서 회수함으로써 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있다. 이와 같은 롤투롤 기법을 이용한 겔 캐스팅 방법은 대한민국 공개특허공보 제2012-0012836호에 기재되어 있다.
- [0011] 다만, 종래와 같이 액체 상태의 실리카 졸을 분사하여 섬유에 함침시키는 경우, 겔화가 완료될 때까지 이동 요소 상에서 섬유가 이동할 수 있어야하므로 긴 이동요소가 필요하여, 대량 생산 단계에서는 장비 규모가 거대화 되는 문제가 있으며, 분사 조건에 따라 실리카 졸이 과량으로 분사되어 섬유 밖으로 흘러넘치거나, 분사 시 섬유 밖으로도 실리카 졸이 분사될 수 있어 원재료가 불필요하게 낭비될 수 있다. 또한, 액상의 실리카 졸은 주위 온도, 습도 등의 외부 조건에 따라 겔화 시간이 변할 수 있어 연속 제조 공정을 안정적으로 유지할 수 없고, 제조되는 에어로겔 블랭킷마다 겔화 시간이 달라짐에 따라 균일한 물성을 유지할 수 없는 문제가 있다.
- [0012] 이에, 겔화 장비를 간소화하여 제조 공정의 효율을 높이면서도 원재료의 손실을 최소화하고, 연속 제조 공정을 안정적으로 유지할 수 있는 에어로겔 블랭킷의 제조방법에 대한 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) KR2012-0012836A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 상기의 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 안정적으로 연속 제조 공정을 수행하면서 실리카 졸의 손실을 최소화하여 제조 공정 효율을 개선하면서도, 제조되는 실리카 에어로겔 블랭킷이 균일한 물성을 가질 수 있는 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 우수한 굴곡탄성률을 가지는 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 제조방법으로 제조된 굴곡탄성률이 우수한 실리카 에어로겔을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 1) 실리카 전구체 용액을 포함하는 반응 용액을 준비하는 단계; 2) 상기 반응 용액에 염기 촉매를 첨가하고 예비 겔화를 수행하여 25 °C에서의 점도가 30 Pa·s 내지 85 Pa·s인 실리카 졸을 형성하는 단계; 3) 상기 실리카 졸을 블랭킷용 기재에 투입하여 함침시키고, 겔화를 수행하는 단계;를 포함하는 것인 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법은 블랭킷용 기재에 함침시키기 전 실리카 전구체 용액의 예비 겔화를 수행하여, 부분적으로 겔화가 진행된 고점도의 실리카 졸을 사용함으로써 점도가 매우 낮은 액상의 실리카 졸에 비해 취급이 용이하고, 원재료의 손실을 최소화할 수 있으며, 겔화 시간이 크게 단축되어 공정 효율을 매우 개선시킬 수 있다. 또한, 겔화 시간이 단축됨에 따라 겔 캐스팅을 위해 사용되는 장치의 이동요소(컨베이어 장치)를 간소화시킬 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 고점도의 실리카 졸은 액상의 실리카 졸에 비해 유동성이 낮으므로 밀도가 낮은 블랭킷용 기재를 사용하더라도 겔화하는 동안 실리카 졸이 가라앉는 현상을 방지하여 블랭킷용 기재 내 에어로겔이 균일하게 형성될 수 있고, 최종 제조되는 에어로겔 블랭킷이 높은 소수화도를 가질 수 있으며, 에어로겔 블랭킷 내 위치에 따른 소수화 정도의 균일성도 우수한 수준으로 확보할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 고점도의 실리카 졸을 사용함으로써 겔화 시 온도 등의 외부 조건에 따라 겔화 시간이 크게 변하지 않고 균일한 겔화 시간을 유지할 수 있으며, 예비 겔화를 수행하여 미리 일정 점도의 겔화가 이루어진 고점도의 실리카 졸을 준비해둘 수 있으므로 연속 공정을 안정적으로 유지할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실리카 에어로겔 블랭킷은 우수한 굴곡탄성률을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 굴곡탄성률 측정 장치 중 3점 휨 벤딩 지그(3 point bending jig)를 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0029] 실리카 에어로겔 블랭킷(silica aerogel blanket)은 실리카 에어로겔 소재를 블랭킷용 기재로서 섬유 등과 복합화하여 매트리스나 시트 형태로 만든 것을 나타내는 것으로, 유연성이 있어 굽히거나 접거나 또는 자를 수 있는 특징을 가지고 있다. 실리카 에어로겔은 다공성으로 인한 단열 특성을 부여하며, 섬유 등과 같은 블랭킷용 기재는 실리카 에어로겔 블랭킷의 유연성과 기계적인 강도를 강화하는 역할을 한다.

[0030] 이러한, 실리카 에어로겔 블랭킷은 기존의 폴리머 단열재인 폴리스티로폼이나 폴리 우레탄폼 보다 내열성 및 단열성이 우수한 신소재로서, 향후 전개되는 에너지 절약 및 환경문제를 해결할 수 있는 첨단소재로 주목을 받고 있으며, 이에 따라, 각종 산업용 설비의 배관이나 공업용로와 같은 보온보냉용 플랜트 시설은 물론, 항공기, 선박, 자동차, 건축 구조물 등의 단열재, 보온재, 또는 불연재로서 유용하게 사용되고 있다.

[0032] 상기의 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하기 위한 방법 중 하나인 겔 캐스팅 방법으로 제조한 제품은 물성이 좋지 때문에 현재까지 사용량의 대부분을 차지하며, 현재 상용화된 기술로는 롤투롤(roll-to-roll)기법을 이용한 겔 캐스팅 방법이 알려져 있다. 롤투롤 기법의 겔 캐스팅 방법은, 액상의 실리카 졸을 분사하여 섬유에 함침시킨 후 겔화가 완료될 때까지 이동요소 상에서 섬유를 이동시키고, 겔화가 완료되면 겔과 복합된 섬유(블랭킷)를 감아서 회수함으로써 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있다.

- [0034] 그러나, 액체 상태의 실리카 졸을 분사하여 섬유(블랭킷용 기재)에 함침시키는 경우, 겔화가 완료될 때까지 이동 요소 상에서 섬유가 이동할 수 있어야 하므로 긴 이동요소가 필요하여, 대량 생산 단계에서는 장비 규모가 거대화되는 문제가 있으며, 분사 조건에 따라 실리카 졸이 과량으로 분사되어 섬유 밖으로 흘러넘치거나, 분사 시 섬유 밖으로도 실리카 졸이 분사될 수 있어 원재료가 불필요하게 낭비될 수 있다. 또한, 액상의 실리카 졸은 주위 온도 등의 외부 조건에 따라 겔화 시간이 변할 수 있어 연속 제조 공정을 안정적으로 유지할 수 없고, 제조되는 에어로겔 블랭킷마다 겔화 시간이 달라짐에 따라 균일한 물성을 유지할 수 없는 문제가 있다.
- [0036] 이에, 본 발명은 블랭킷용 기재에 함침시키기 전 실리카 전구체 용액의 예비 겔화를 수행하여, 부분적으로 겔화가 진행된 고점도의 실리카 졸을 사용함으로써 점도가 매우 낮은 액상의 실리카 졸에 비해 취급이 용이하고, 원재료의 손실을 최소화할 수 있으며, 겔화 시간이 크게 단축되어 공정 효율을 매우 개선시킬 수 있는 에어로겔 블랭킷의 제조방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 고점도의 실리카 졸을 사용함으로써 겔화 시 온도 등의 외부 조건에 따라 겔화 시간이 변하지 않고 균일한 겔화 시간을 유지할 수 있으므로 제조되는 에어로겔 블랭킷의 물성의 균일도를 높일 수 있고, 예비 겔화 단계를 수행하여 미리 일정 점도의 겔화가 이루어진 고점도의 실리카 졸을 준비해둘 수 있으므로 연속 공정을 안정적으로 유지할 수 있는 에어로겔 블랭킷의 제조방법을 제공한다.
- [0037] 또한, 본 발명은 일정 점도의 실리카 졸을 블랭킷용 기재에 투입하여 함침시킴으로써 겔화하는 동안 실리카 졸이 가라앉는 현상을 방지하여 블랭킷용 기재 내 에어로겔이 균일하게 형성될 수 있고, 최종 제조되는 에어로겔 블랭킷이 높은 소수화도를 가질 수 있으며, 에어로겔 블랭킷 내 위치에 따른 소수화 정도의 균일성도 우수한 수준으로 확보할 수 있는 에어로겔 블랭킷의 제조방법을 제공한다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 에어로겔 블랭킷 제조방법은, 1) 실리카 전구체를 포함하는 반응 용액을 준비하는 단계; 2) 상기 실리카 전구체에 염기 촉매를 첨가하고 예비 겔화를 수행하여 25 °C에서의 점도 30 Pa·s 내지 85 Pa·s의 실리카 졸을 형성하는 단계; 3) 상기 실리카 졸을 블랭킷용 기재에 투입하여 함침시키고, 겔화를 수행하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 이하 상기 본 발명의 실리카 에어로겔 블랭킷 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.
- [0043] 단계 1)
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 1)은, 실리카 전구체 용액을 포함하는 반응 용액을 준비하기 위한 단계로서, 상기 실리카 전구체 용액은, 실리카 물질, 유기 용매 및 산성 수용액을 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 상기 실리카 전구체 용액의 제조에 사용 가능한 실리카 전구체는 실리콘 함유 알콕사이드계 화합물일 수 있으며, 구체적으로는 테트라메틸 오르소실리케이트(tetramethyl orthosilicate; TMOS), 테트라에틸 오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS), 메틸트리에틸 오르소실리케이트(methyl triethyl orthosilicate), 디메틸디에틸 오르소실리케이트(dimethyl diethyl orthosilicate), 테트라프로필 오르소실리케이트(tetrapropyl orthosilicate), 테트라이소프로필 오르소실리케이트(tetraisopropyl orthosilicate), 테트라부틸 오르소실리케이트 (tetrabutyl orthosilicate), 테트라세컨드리부틸 오르소실리케이트(tetra secondary butyl orthosilicate), 테트라터셔리부틸 오르소실리케이트 (tetra tertiary butyl orthosilicate), 테트라헥실오르소실리케이트(tetrahexyl orthosilicate), 테트라시클로헥실 오르소실리케이트(tetracyclohexyl orthosilicate), 테트라도데실 오르소실리케이트(tetradodecyl orthosilicate) 등과 같은 테트라알킬 실리케이트일 수 있다. 이 중에서도 보다 구체적으로 본 발명의 경우 상기 실리카 전구체는 테트라메틸 오르소실리케이트(TMOS), 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0047] 상기 실리카 전구체는 실리카 졸 내 포함되는 실리카(SiO₂)의 함량이 0.1 중량% 내지 30 중량%가 되도록 하는

양으로 사용될 수 있다. 상기 실리카의 함량이 0.1 중량% 미만이면 최종 제조되는 블랭킷에서의 실리카 에어로겔의 함량이 지나치게 낮아 목적하는 수준의 단일 효과를 기대할 수 없는 문제가 있으며, 30 중량%를 초과할 경우 과도한 실리카 에어로겔의 형성으로 블랭킷의 기계적 물성, 특히 유연성이 저하될 우려가 있다.

- [0049] 또한, 본 발명의 실리카 전구체 용액의 제조에 사용 가능한 유기용매는 구체적으로 극성 유기용매일 수 있고, 보다 구체적으로 알코올계 용매일 수 있다. 상기 알코올계 용매는 구체적으로 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등과 같은 1가 알코올; 또는 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 및 솔비톨 등과 같은 다가 알코올일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도 물 및 실리카 전구체와의 혼화성을 고려할 때 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 1가 알코올일 수 있다.
- [0050] 상기와 같은 유기 용매는 표면개질 반응을 촉진시키는 동시에 최종 제조되는 실리카 에어로겔 블랭킷에서의 소수화도를 고려하여 적절한 함량으로 사용될 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명의 실리카 전구체 용액의 제조에 사용 가능한 산성 수용액은 이후 실리카 졸의 겔화를 촉진시킬 수 있다. 상기 산성 수용액에 포함되는 산 촉매는 구체적으로 질산, 염산, 아세트산, 황산 및 불산 등과 같은 1종 이상의 무기산을 포함할 수 있으며, 이후 실리카 졸의 겔화를 촉진시킬 수 있도록 하는 함량으로 사용될 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단계 1)의 반응 용액은 소수성 화합물을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 소수성 화합물은 실라잔계 화합물, 실록산계 화합물 및 알콕시실란계 화합물 중 어느 하나 이상인 것일 수 있으며, 또한 상기 소수성 화합물은 소수성 치환기를 1개 이상 포함하는 것일 수 있다. 여기에서 상기 소수성 치환기는 소수성을 나타내는 치환기라면 어떤 것도 제한 없이 사용 가능하며, 일례로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기일 수 있고, 구체적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기일 수 있으며, 보다 구체적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기일 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 소수성 화합물은 보다 구체적인 예로, 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane, MTES), 디메틸디에톡시실란(dimethyldiethoxysilane, DMDES), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS), 트리메틸에톡시실란(trimethylethoxysilane, TMES), 에틸트리에톡시실란(ethyltriethoxysilane, ETES), 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS), 비닐트리에톡시실란(vinytriethoxysilane, VTES), 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane, PTES), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0056] 상기한 소수성 화합물을 공동 전구체(co-precursor)로 하여 실리카 전구체와 함께 예비 겔화시키면, 제조되는 실리카 졸의 유동성을 높여 블랭킷용 기재에 실리카 졸을 투입할 때 실리카 졸이 더욱 균일하게 분산될 수 있으며, 이에 따라 최종 제조되는 실리카 에어로겔 블랭킷이 더욱 높은 소수화도와 함께 우수한 굴곡탄성율을 가질 수 있다. 또한, 후술하는 표면개질 단계에서 표면개질제의 사용량을 절감할 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 소수성 화합물은 화합물의 일부가 수화된 상태인 용액 상으로 첨가되는 것일 수 있으며, 소수성 화합물을 포함하는 용액은 상기 소수성 화합물과 함께 물 또는 알코올계 용매 및 산 촉매를 포함할 수 있다.
- [0058] 이 때 알코올계 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 또는 n-부탄올과 같은 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 알코올일 수 있으며, 1종 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 더 구체적으로 상기 알코올계 용매는 에탄올일 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 산 촉매는 구체적으로 질산, 염산, 아세트산, 황산, 불산 등과 같은 1종 이상의 무기산을 포함할 수 있으며, 소수성 화합물과 물 또는 알코올계 용매의 반응을 저해하지 않으며, 실리카 졸의 겔화를 촉진시킬 수 있도록 하는 함량으로 사용될 수 있다. 또한, 상기 산 촉매는 물로 희석한 수용액의 상태로 첨가하는 것일 수 있다.

- [0061] 단계 2)
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 단계 2)는 부분적으로 겔화가 진행된 고점도의 실리카 졸을 제조하기 위한 것으로서, 상기 실리카 전구체 용액에 염기 촉매를 첨가하여 예비 겔화 반응을 수행하는 단계이다.
- [0064] 본 발명의 실리카 겔을 제조하기 위하여 사용 가능한 상기 염기 촉매는 실리카 졸의 pH를 증가시켜 겔화를 촉진하는 역할을 한다.
- [0065] 상기 염기 촉매는 구체적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄(NH₄OH; 암모니아수), 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH), 테트라에틸암모늄 히드록시드(TEAH), 테트라프로필암모늄 히드록시드(TPAH), 테트라부틸암모늄 히드록시드(TBAH), 메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민, 모노이소프로필아민, 디에틸아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리이소프로필아민, 트리부틸아민, 콜린, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 2-아미노에탄올, 2-(에틸 아미노)에탄올, 2-(메틸 아미노)에탄올, N-메틸 디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 니트릴로트리에탄올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 트리에탄올아민, 모노프로판올아민, 또는 디부탄올아민 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명의 경우 상기 염기는 수산화암모늄(NH₄OH)일 수 있다.
- [0067] 상기 염기 촉매는 실리카 졸의 pH가 4 내지 8 이 되도록 하는 양으로 포함될 수 있다. 상기 실리카 졸의 pH가 상기 범위를 벗어날 경우 겔화가 용이하지 않거나, 겔화 속도가 지나치게 느려져 공정성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 염기는 고체상으로 투입시 석출될 우려가 있으므로, 상기 실리카 전구체 제조 시 사용한 유기 용매, 예컨대 알코올계 용매에 의해 희석된 용액상으로 첨가되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 에어로겔 블랭킷 제조방법의 겔화는 실리카 전구체 물질로부터 망상 구조를 형성시키는 것일 수 있으며, 상기 망상 구조(network structure)는 원자 배열이 1 종 혹은 그 이상의 종류로 되어 있는 어떤 특정한 다각형이 이어진 평면 그물 모양의 구조 또는 특정 다면체의 정점, 모서리, 면 등을 공유하여 3 차원 골격구조를 형성하고 있는 구조를 나타내는 것일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 단계 2)에서는 실리카 전구체 용액이 완전히 겔화가 이루어지는 것이 아니고, 부분적으로 겔화가 이루어짐으로 인해 유동성이 없는 완전한 겔 상(phase)이 아닌, 유동성을 일부 확보할 수 있는 고점도의 실리카 졸 상을 가질 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고점도의 실리카 졸은 25 °C에서의 점도가 30 내지 85 Pa·s인 것일 수 있다. 점도가 30 Pa·s보다 낮은 경우에는 실리카 졸의 유동성이 너무 커서 블랭킷용 기재에 침적했을 때 겔화 도중 실리카 졸이 아래쪽으로 가라 앉아 블랭킷 기재 내 에어로겔이 균일하게 형성되지 않을 수 있고, 에어로겔 블랭킷 내에서 위치에 따라 소수화도의 차이가 발생하며, 이로 인해 최종 제조되는 에어로겔 블랭킷의 소수화도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 특히, 이와 같은 불균일한 에어로겔의 형성 및 소수화도의 불균일성 문제는 PET 섬유와 같이 밀도가 낮은 블랭킷용 기재에 더욱 두드러지게 나타날 수 있다. 또한, 상기 점도가 85 Pa·s를 초과하는 경우에는 실리카 졸의 유동성이 크게 떨어져 블랭킷용 기재의 내부까지 균일하게 함침되지 못하기 때문에 블랭킷용 기재 자체의 낮은 소수성의 영향을 많이 받게 되어 최종 제조되는 에어로겔 블랭킷의 소수화도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있으며, 블랭킷용 기재에 투입하기 전에 이미 겔화가 많이 진행되어 실리카 졸의 유동성이 악화되고 이에, 블랭킷용 기재 내 실리카 졸을 함침시키는데 어려움이 있어, 블랭킷용 기재 내 형성되는 실리카 겔의 비율이 현저하게 떨어져서 정상적인 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하지 못하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0072] 또한, 겔화 시간을 크게 단축하여 공정 효율을 개선하고, 제조되는 에어로겔 블랭킷의 굴곡탄성률을 개선하는 측면에서 바람직하게는 35 내지 75 Pa·s, 보다 바람직하게는 40 내지 70 Pa·s의 점도를 가질 수 있다.
- [0073] 상기의 점도는 Brookfield사의 회전형 점도계, DV-3 모델을 이용하여 25 °C의 온도 조건에서 LV-64 spindle로 5 rpm에서 측정할 수 있다.

- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 2)의 예비 겔화 반응은 25 ℃에서 상기한 점도 범위를 가지는 실리카 졸을 형성하도록 하는 것이면 어떤 수단이라도 제한 없이 적용 가능하며, 일례로 단계 2)에서의 겔화 시간을 조절하거나, 염기 촉매의 사용량 등을 조절하여 상기한 점도 범위를 가지는 실리카 졸을 형성할 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 졸의 실리카 밀도는 1 내지 80 kg/m³일 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 50 kg/m³일 수 있다. 여기에서 실리카 졸의 실리카 밀도는, 목표 밀도(target density)와 동일한 값을 가질 수 있으며, 목표밀도는 겔화된 습윤겔 및/또는 에어로겔에 포함되는 실리카의 밀도를 나타내는 것일 수 있다.
- [0079] 단계 3)
- [0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 단계 3)은 실리카 습윤겔 블랭킷을 제조하기 위한 것으로서, 상기 실리카 졸을 블랭킷용 기재에 투입하여 함침시키고, 겔화를 수행하는 것이다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 블랭킷용 기재는 이동요소 상에 위치하는 것일 수 있고, 이동요소(컨베이어 장치) 상의 블랭킷용 기재에 실리카 졸을 투입하여 함침시키는 것일 수 있다. 여기에서, 블랭킷용 기재에 실리카 졸을 투입하는 방법은 고점도의 졸을 기재에 투입할 때 적용 가능한 방법이라면 특별히 한정되지는 않으나, 블랭킷용 기재 내부에 고점도의 실리카 졸이 균일하게 투입되어 함침되도록 하기 위한 측면에서 바람직하게는 스파이크 롤러 또는 니들 인젝터를 사용하여 투입하는 것일 수 있다. 스파이크 롤러는 원통형의 롤러에 침상형의 돌기가 돌출되어 있는 형태이고, 니들 인젝터는 다각형의 판상에 침상형의 돌기가 돌출되어 있는 형태로, 스파이크 롤러 및 니들 인젝터 모두 침상형의 돌기가 있어 적은 압력에도 고점도의 실리카 졸이 블랭킷용 기재로 용이하게 투입될 수 있으며, 기재 내부까지 균일하게 투입될 수 있다.
- [0084] 상기 본 발명에서 사용 가능한 블랭킷용 기재로는 필름, 시트, 네트, 섬유, 다공질체, 발포체, 부직포체 또는 이들의 2층 이상의 적층체일 수 있다. 또한, 용도에 따라 그 표면에 표면조도가 형성되거나 패터닝된 것일 수도 있다. 보다 구체적으로는 상기 블랭킷용 기재는 블랭킷용 기재 내로 실리카 에어로겔의 삽입이 용이한 공간 또는 공극을 포함함으로써 단열 성능을 보다 향상시킬 수 있는 섬유일 수 있다. 또, 상기 블랭킷용 기재는 낮은 열전도도를 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [0085] 구체적으로 상기 블랭킷용 기재는 폴리아미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아라미드, 아크릴수지, 페놀수지, 폴리에스테르, 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리올레핀(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 공중합체 등), 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유(PET 섬유), 셀룰로오스, 카본, 면, 모, 마, 부직포, 유리섬유 또는 세라믹 울 등일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 블랭킷용 기재는 유리섬유 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유를 포함하는 것일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 밀도가 높은 블랭킷용 기재 뿐만 아니라, 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 밀도가 낮은 블랭킷용 기재를 사용하더라도 고점도의 실리카 졸을 투입함으로써, 블랭킷용 기재 내 실리카 졸이 침투한 후 겔화를 수행하는 동안에도 실리카 졸의 유동성이 액상의 실리카 졸에 비해 작아서 실리카 졸이 아래 쪽으로 가라앉는 등의 현상을 방지할 수 있고, 이에 따라 블랭킷용 기재 내 실리카 겔이 균일하게 형성될 수 있고, 실리카 겔의 소수화도 역시 높은 균일도를 확보하여 최종 제조되는 에어로겔 블랭킷의 소수화도를 우수한 수준으로 만들 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 2)의 예비 겔화 및 상기 단계 3)의 겔화는 총 5 분 내지 45 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 즉, 상기 단계 2)의 예비 겔화 시간 및 상기 단계 3)의 겔화 시간을 합한 총 겔화 시간이 5 분 내지 45분일 수 있으며, 이 때 상기 단계 3)의 겔화 시간은 블랭킷용 기재에 실리카 졸을 투입한 시점부터 겔화가 모두 완료된 때의 시점까지를 측정한 시간일 수 있다. 구체적으로 상기 총 겔화 시간은 5 분 내지 30 분 또는 5 분 내지 25 분일 수 있다.

- [0089] 이 중 상기 단계 3)의 겔화 시간은 구체적으로 3 분 내지 15 분인 것일 수 있으며, 바람직하게는 4분 내지 10분 일 수 있다. 본 발명은 실리카 졸 형성 단계에서 예비 겔화 반응을 수행함으로써 블랭킷용 기재에 실리카 졸을 투입한 이후의 겔화 시간을 짧게 조절할 수 있어 제조 장비 내 긴 이동 요소가 필요하지 않아 제조 장비를 간소화시킬 수 있다.
- [0090] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 겔화 반응으로 실리카 습윤겔 블랭킷을 제조한 이후, 숙성, 표면 개질 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0092] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 숙성은 상기 실리카 겔을 적당한 온도에서 방치하여 화학적 변화가 완전히 이루어지도록 하기 위한 공정으로서, 유기 용매 또는, 암모니아 등의 염기 촉매를 유기 용매에 1 내지 10 % 농도로 희석시킨 용액 내에서 50 내지 90 °C의 온도에서 1 내지 10 시간 동안 방치시켜 수행하는 것일 수 있다. 이 때, 상기 유기 용매는 단계 1)에서 전술한 유기 용매 중 선택된 어느 하나 이상을 적용할 수 있으며, 염기 촉매는 단계 2)에서 전술한 염기 촉매 중 선택된 어느 하나 이상을 적용할 수 있다. 본 발명은 상기 숙성 단계를 거침으로써, 상기 형성된 망상구조를 더 견고하게 형성시킬 수 있어, 기계적 안정성을 강화시킬 수 있다.
- [0094] 또한, 건조된 실리카 에어로겔은 건조 직후에는 낮은 열전도율을 유지하나, 실리카 표면의 실라놀기(Si-OH)의 친수성 때문에 공기 중의 물을 흡수하게 되어 열전도율이 점차 높아지는 단점이 있다. 따라서, 낮은 열전도율을 유지하기 위해서는 실리카 에어로겔 표면을 소수성으로 개질할 필요성이 있으며, 본 발명의 상기 표면개질은 트리메틸클로로실란(Trimethylchlorosilane, TMCS), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane, MTES), 디메틸디에톡시실란(dimethyldiethoxysilane, DMDES), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS), 트리메틸에톡시실란(trimethylethoxysilane, TMES), 에틸트리에톡시실란(ethyltriethoxysilane, ETES), 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS), 비닐트리에톡시실란(vinytriethoxysilane, VTES), 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane, PTES) 및 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 표면개질제를 첨가하여 수행하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS)을 첨가하여 수행하는 것일 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면개질제는, 표면개질제의 사용량 절감 및 표면개질 효율을 개선하는 측면에서 단계 1)에서 전술한 유기 용매 중 적어도 하나 이상의 유기 용매와 혼합한 혼합 용액 상태로 투입할 수 있다.
- [0097] 이후 표면개질된 소수성 실리카 겔의 기공구조를 그대로 유지하면서 용매를 제거하는 건조 공정을 통해 소수성 실리카 에어로겔을 제조할 수 있다. 건조 공정으로는 상압 건조 또는 초임계 건조 공정에 의할 수 있으나, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 에어로겔 블랭킷 제조방법은 특히, 초임계 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정에 의해 수행할 수 있다.
- [0098] 상압 건조 공정은 고압의 반응 조건 및 초임계 건조를 위한 특수한 고압 설비 등이 필요하지 않아, 공정이 간단하고 경제적인 측면이 있지만, 물 또는 유기용매가 고온에서 증발함에 따라, 초임계 건조 대비 겔의 내부 기공 구조의 무너짐이 발생하여 단열성능이 급격히 저하되는 문제가 있을 수 있다. 또한 상기 문제는 표면장력이 낮은 유기 용매로의 치환 없이 바로 건조하는 경우에는 더욱 심화될 수 있다.
- [0099] 이에 비해, 본 발명의 건조는 초임계 건조에 의하여 기공률을 극대화시킬 수 있는 바, 상압 건조에 의하는 실리카 에어로겔에 비하여 단열 성능이 월등히 우수할 수 있다. 본 발명은 초고온의 배관 설비의 시공에 주로 사용되는 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하기 위한 것으로서, 보통의 단열재 또는 단열재 외에 기타 용도로 사용되는 실리카 에어로겔 블랭킷보다 단열 성능이 더 우수하여야 할 것이 필수적으로 요구되기 때문이다.
- [0101] 다만, 상기 초임계 건조 후 초임계 건조 단계에서 완전히 제거되지 않은 소량의 용매 및 초임계 건조 중 겔 내부의 암모니아와 CO₂ 가 만나 발생할 수 있는 친수성 염을 제거하기 위한 과정으로서 임의적으로 상압 건조 공정을 추가적으로 수행할 수도 있다.

[0102] 여기에서, 상압 건조 공정의 경우, 70 내지 200 °C 온도 및 상압(1±0.3 atm) 하에서 자연건조 등의 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0103] 상기 추가적으로 수행하는 상압 건조 공정은 필수적인 공정이 아니라는 점 및 기공 구조의 파괴가 크지 않다는 점에서, 용매 전체를 상압 건조에 의해 제거하는 상압 건조 공정과는 목적 및 효과의 측면에서 본원의 건조 공정과는 상이한 면이 있다.

[0105] 이산화탄소(CO₂)는 상온 및 상압에서는 기체 상태이지만 임계점(supercritical point)이라고 불리는 일정한 온도 및 고압의 한계를 넘으면 증발 과정이 일어나지 않아서 기체와 액체의 구별을 할 수 없는, 임계 상태가 되며, 이 임계 상태에 있는 이산화탄소를 초임계 이산화탄소라고 한다. 초임계 이산화탄소는 분자의 밀도는 액체에 가깝지만, 점성도는 낮아 기체에 가까운 성질을 가지며, 확산이 빠르고 열전도성이 높아 건조 효율이 높고, 건조 공정 시간을 단축시킬 수 있다.

[0107] 상기 초임계 건조 공정은 초임계 건조 반응기 안에 숙성된 실리카 겔을 넣은 다음, 액체 상태의 CO₂ 를 채우고 실리카 에어로겔 내부의 알코올 용매를 CO₂ 로 치환하는 용매치환 공정을 수행한다. 그 후에 일정 승온 속도, 구체적으로는 0.1 °C/min 내지 1 °C/min의 속도로, 40 내지 50 °C로 승온시킨 후, 이산화탄소가 초임계 상태가 되는 압력 이상의 압력, 구체적으로는 100 bar 내지 150 bar의 압력을 유지하여 이산화탄소의 초임계 상태에서 일정 시간, 구체적으로는 20 분 내지 1 시간 동안 유지한다. 일반적으로 이산화탄소는 31 °C의 온도, 73.8 bar의 압력에서 초임계 상태가 된다. 이산화탄소가 초임계 상태가 되는 일정 온도 및 일정 압력에서 2 시간 내지 12 시간, 보다 구체적으로는 2 시간 내지 6 시간 동안 유지한 다음, 서서히 압력을 제거하여 초임계 건조 공정을 완료하여 소수성 실리카 에어로겔을 제조할 수 있다.

[0109] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 건조 전 세척하는 단계를 더 수행할 수 있다. 상기 세척은 반응 중 발생된 불순물(나트륨 이온, 미반응물, 부산물 등) 및 초임계 건조 중 CO₂ 와 반응하여 탄산암모늄 염을 발생할 수 있는 잔류 암모니아 등을 제거하여, 고순도의 소수성의 실리카 에어로겔을 얻기 위한 것으로 비극성 유기용매를 이용한 희석공정 또는 교환공정으로 수행할 수 있다.

[0111] 또한, 본 발명은 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 실리카 에어로겔 블랭킷을 제공하며, 보다 구체적으로, 굴곡 탄성률이 0.0005 MPa 내지 0.15 MPa인 실리카 에어로겔 블랭킷을 제공한다.

[0112] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의해 제조된 실리카 에어로겔 블랭킷은 블랭킷 내 함침된 실리카 겔의 비율이 높고, 표면개질 효율이 뛰어나 높은 소수화도를 가질 수 있다.

[0114] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0116] **실시예 1**

[0117] 테트라에틸오르소실리케이트와 에탄올을 중량비 3:1로 혼합하여 제조한 혼합용액(실리카 함량 = 4 중량%)에, 물에 희석한 염산 용액(농도 = 0.15 %)을 상기 혼합용액의 pH가 1이 되도록 첨가한 후 혼합하여 실리카 전구체 용액을 제조하였다. 제조한 실리카 전구체 용액에 수산화암모늄 촉매(NH₄OH)를 전체 실리카 졸의 0.35 부피%의 함량으로 첨가하여 25 °C에서 15 분 동안 예비 겔화를 수행하여 점도 40 Pa·s 의 실리카 졸을 제조하였다. 이 때 실리카 졸의 실리카 밀도는 40 kg/m³이다. 겔 캐스팅을 위한 제조장비의 컨베이어 벨트 상에 유리섬유(Glass fiber, 10T, 4m²)를 준비하고, 제조된 실리카 졸을 스파이크 롤러를 이용하여 유리섬유에 투입하였다. 실리카

졸 투입 후 5 분 간 컨베이어 벨트를 이동시켜 25 ℃의 온도 조건에서 겔화를 완료하여 실리카 습윤겔 블랭킷을 제조하였다. 제조한 실리카 습윤겔 블랭킷을, 에탄올 용액 중에 70℃의 온도에서 1시간 동안 방치하여 숙성시켰다. 이후, 헥사메틸디실라잔과 에탄올을 1:19의 부피비로 혼합하여 제조한 표면개질제 용액을 습윤겔에 대하여 90부피%로 첨가하고 70 ℃ 에서 4 시간 동안 표면개질시켜 소수성의 실리카 습윤겔 블랭킷을 제조하였다. 상기 소수성 실리카 습윤겔 블랭킷을 7.2 L 초임계 추출기(extractor)에 넣고 CO₂ 를 주입하였다. 이후 추출기 내의 온도를 1 시간에 걸쳐 60 ℃로 승온하고, 50 ℃, 100 bar 에서 초임계 건조하였다. 이때 분리기 하단을 통해 에탄올을 회수하였다. 이후 2 시간 동안에 걸쳐 CO₂ 를 배출(venting) 하고, 150 ℃의 오븐에서 추가로 상압 건조하여 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0119] **실시예 2**

[0120] 스파이크 롤러 대신에 니들 인젝터를 사용하여 유리 섬유에 실리카 졸을 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0122] **실시예 3**

[0123] 실리카 전구체 용액에 디메틸디에톡시실란(DMDES) 용액을 TEOS:DMDES의 실리카의 몰비가 8:2 되도록 첨가하고, 20분 동안 예비 겔화를 수행하여 섬유에 투입하고, 헥사메틸디실라잔과 에탄올을 1:39의 부피비로 혼합하여 제조한 표면개질제 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다. 여기에서, 디메틸디에톡시실란 용액은 에탄올에 DMDES 5wt%로 희석한 후 염산 수용액을 전체 용액의 pH가 3이 되는 양을 첨가한 용액이다.

[0125] **실시예 4**

[0126] 25분 동안 예비 겔화를 수행하여 점도가 50 Pa · s인 실리카 졸을 제조하여 유리 섬유에 투입한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0128] **실시예 5**

[0129] 30분 동안 예비 겔화를 수행하여 점도가 60 Pa · s인 실리카 졸을 제조하여 유리 섬유에 투입한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0131] **실시예 6**

[0132] 35분 동안 예비 겔화를 수행하여 점도가 70 Pa · s인 실리카 졸을 제조하여 유리 섬유에 투입한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0134] **실시예 7**

[0135] 예비 겔화 및 섬유 투입 후 겔화 시 온도 조건을 모두 3℃ 로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0137] **실시예 8**

[0138] 유리 섬유가 아닌 PET 섬유에 졸을 투입하여 함침시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소수성 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

- [0140] **비교예 1**
- [0141] 예비 겔화를 수행하지 않고 실리카 전구체 용액과 수산화암모늄 촉매를 혼합한 후 유리 섬유에 분사한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.
- [0143] **비교예 2**
- [0144] 25 °C에서의 점도가 20 Pa·s인 실리카 졸을 제조하여 PET 섬유에 투입하여 함침시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.
- [0146] **비교예 3**
- [0147] 점도가 100 Pa·s인 실리카 졸을 제조하여 유리 섬유에 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.
- [0149] **비교예 4**
- [0150] 예비 겔화 및 섬유 투입 후 겔화 시 온도 조건을 모두 3°C 로 변경한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 소수성 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.
- [0152] **실험예**
- [0154] 1) 실리카 졸의 점도 (Pa·s)
- [0155] Brookfield사의 회전형 점도계, DV-3 모델을 이용하였으며, 25 °C에서 LV-64 spindle로 5 rpm에서 측정하였다.
- [0157] 2) 섬유에 함침된 실리카 습윤겔의 양(kg)
- [0158] 섬유(블랭킷용 기재)에 실리카 졸을 투입하여 겔화한 이후 수득한 실리카 습윤겔 블랭킷의 무게에서 실리카 졸 투입 전 섬유의 무게를 뺀 값을 산출하여 하기 표 2에 나타내었다.
- [0160] 3) 굴곡탄성률(flexural modulus, MPa)
- [0161] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각 소수성의 실리카 에어로겔 블랭킷의 물성 비교 분석을 위하여, 각 에어로겔 블랭킷의 굴곡탄성률(flexural modulus, MPa)을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0162] 구체적으로, 3 점 휨 시험(3 point bending test) 방법으로 굴곡탄성률을 측정하였다. MTDI 사의 UTM(Universal Testing Machine) 장비에 자체적으로 제작한 3점 휨 지그(3 point bending jig)를 설치하여 측정하였다. 굽힘 중 지지체(Support)와 샘플 간 마찰에 의한 데이터 오차를 줄이기 위해 지지체 (support)에 베어링을 설치하였고, Loading nose의 직경 1.5cm, 시험 속도 10mm/min, 샘플 5cm*10cm로 측정하였다. 상기 3 점 휨 시험을 위한 보조기구인 3점 휨 지그는 도 1에 나타내었다.
- [0164] 4) 수분함침률(중량%)
- [0165] ASTM C1511 규격에 따라 상기 실시예 및 비교예의 실리카 에어로겔 블랭킷의 수분함침률을 측정하였다. 별도의 장비 없이, 메쉬 사이에 끼운 샘플을 수조 수면 아래 127mm까지 가라앉힌 후 15분 뒤 샘플 무게 변화를 측정하여 수분이 함침된 정도를 계산하였다. 수분함침률이 낮은 값을 가질수록 소수화도가 높은 것을 나타낸다.

[0167] 5) 열전도도 (mW/mK, 25 °C)

[0168] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 실리카 에어로겔 블랭킷을 NETZSCH社의 HFM 436장비를 이용하여 상온(약 25 °C) 열전도도를 측정하였다.

[0170] 하기 표 1에서는 각 실시예 및 비교예의 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조 조건 및 겔화 시간을 나타내었다. 여기에서 겔화시간은 실리카 졸을 섬유에 투입한 시점부터 겔화가 완료되는 시점까지의 시간을 나타내는 것이다.

표 1

[0172]

		실리카 졸 점도 (Pa · s)	전구체 종류	블랭킷용 기재 종류	겔화 시 온도(°C)	실리카 졸 투입 장치	겔화시간(min)
실 시 예	1	40	TEOS	유리섬유	25	스파이크롤러	5
	2	40	TEOS	유리섬유	25	니들인젝터	5
	3	40	TEOS+DMDES	유리섬유	25	스파이크롤러	5
	4	50	TEOS+DMDES	유리섬유	25	스파이크롤러	5
	5	60	TEOS+DMDES	유리섬유	25	스파이크롤러	5
	6	70	TEOS+DMDES	유리섬유	25	스파이크롤러	5
	7	40	TEOS	유리섬유	3	스파이크롤러	10
	8	40	TEOS	PET 섬유	25	스파이크롤러	5
비 교 예	1	0.1	TEOS	유리섬유	25	스파이크롤러	20
	2	20	TEOS	PET 섬유	25	스파이크롤러	10
	3	100	TEOS	유리섬유	25	스파이크롤러	2
	4	0.1	TEOS	유리섬유	3	스파이크롤러	70

[0173] 상기 표 1에서 나타나나 것과 같이, 실시예 1 내지 8의 실리카 에어로겔 블랭킷은, 제조 공정 중 블랭킷용 기재에 투입한 이후 겔화 시간이 짧은 것을 확인할 수 있다. 한편, 액상의 실리카 졸을 이동 요소 상 블랭킷용 기재에 투입하여 겔화를 수행한 비교예 1은 실시예에 비해 겔화 시간이 긴 것을 확인할 수 있다. 겔화 시간이 길어질수록 섬유에 실리카 졸을 투입한 이후 겔화가 완료될 때까지 필요한 컨베이어 벨트(이동 요소)의 길이가 더 길어질 수 밖에 없으므로 제조 장비의 간소화가 어려울 수 있음을 예측할 수 있다.

[0174] 또한, 실시예 1 및 실시예 7을 비교하였을 때, 고점도의 실리카 졸을 블랭킷용 기재에 투입하여 겔화하는 경우 겔화 시 온도가 달라지더라도 겔화 시간이 동등한 수준인 것을 확인할 수 있는 것에 반해, 액상의 실리카 졸을 사용한 비교예 1 및 비교예 4를 비교하였을 때는 겔화 시 온도가 달라지는 경우 겔화 시간이 크게 달라지는 것을 확인할 수 있다.

표 2

[0176]

		섬유에 함침된 습윤겔 양(kg)	굴곡 탄성률(MPa)	수분함침률(중량%)	열전도도 (mW/mK)
실 시 예	1	8.2	0.090	2.2	18.2
	2	8.8	0.031	2.3	17.9
	3	8.6	0.001	2.1	18.8
	4	8.5	0.001	2.0	18.8
	5	8.5	0.001	2.0	18.9
	6	8.4	0.001	2.1	19.1
	7	8.4	0.081	2.2	18.5
	8	8.2	0.002	2.3	18.7
비 교 예	1	7.8	1.1	2.4	18.6
	2	8.2	0.008	10.2	19.1
	3	2.8	0.5	20.5	29.8
	4	8.1	1.2	2.1	18.9

- [0177] 상기 표 2에서와 같이, 실시예 1 내지 8의 실리카 에어로겔 블랭킷은 섬유에 함침된 습윤겔의 양이 비교예에 비해 상대적으로 더 많은 것을 확인할 수 있으며, 열전도도 및 수분함침률이 현저하게 낮으면서 굴곡 탄성률 역시 낮은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 굴곡 탄성률 값이 낮을수록 굴곡성(flexibility)이 우수한 것을 나타낸다.
- [0178] 구체적으로, 동일한 양의 실리카 졸을 제조하여 섬유에 투입하더라도 액상의 실리카 졸을 투입한 비교예 1 및 비교예 4는 실시예에 비해 섬유에 함침된 습윤겔의 양이 적은 것을 확인할 수 있으며, 굴곡 탄성률 값이 크게 악화된 것을 확인할 수 있다.
- [0179] 또한, 점도가 낮은 실리카 졸을 사용한 비교예 2는 점도 이외의 다른 조건을 모두 동일하게 한 실시예 8에 비해 열전도도가 높아 단열 성능이 떨어지는 것을 확인할 수 있으며, 굴곡 탄성률이 나빠지며, 특히 수분함침률이 현저하게 악화된 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1

