

리소시놀-포름알데히드(RF), RF-폴리스티렌 및 TMOS-아닐린 복합 유기 에어로겔의 제조와 특성 분석

김선영 · 신현웅 · 남기동* · 이건홍** · 배성렬*** · 유기풍†

서강대학교 화학공학과

*LG 엔지니어링

**포항공과대학교 화학공학과

***한양대학교 화학공학과

(1997년 1월 28일 접수, 1997년 4월 2일 채택)

Synthesis and Characterization of Resorcinol-Formaldehyde(RF), RF-Polystyrene and TMOS-Aniline Composite Organic Aerogels

Sun Young Kim, Hun Yong Shin, Ki-Dong Nam*, Kun Hong Lee**,
Seong Youl Bae*** and Ki-Pung Yoo†

Department of Chemical Engineering, Sogang University, CPO Box 1142, Seoul 121-742, Korea

*LG Engineering Co., LTD., Seoul, Korea

**Department of Chemical Engineering, POSTECH, Pohang, Korea

***Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, Korea

(Received 28 January 1997; accepted 2 April 1997)

요 약

졸-겔공정에 의하여 다공성 리소시놀/포름알데히드(RF) 유기 에어로겔과 RF-폴리스티렌(PS) 복합 에어로겔을 제조하는 방법을 제안하였다. 또, TMOS-아닐린 유기-무기 복합 에어로겔을 제조하여 전도성 에어로겔의 합성 가능성을 확인하였다. 기공도와 표면적 등의 물리적인 특성의 분석결과 초임계 건조법의 이용이 필요한 RF 에어로겔은 저밀도, 높은 다공도와 표면적 등의 특성을 갖고 있으나 충격에 대한 구조적 안정성이 낮은 단점을 지니고 있었다. 이와 같은 단점을 개선하기 위하여 에멀전 중합에 의하여 PS 발포체를 제조하고 여기에 RF 혼합액을 가압 침투시켜 속성 증발건조하여 RF/PS 복합 유기 에어로겔을 제조하였다. RF/PS 에어로겔은 RF 에어로겔에 비하여 다공도, 기공의 크기 및 구조의 균일성이 다소 떨어지지만 습윤겔의 용매치환이나 초임계 건조없이 일반 증발건조가 가능하여 기계적 강도가 향상되어진 것으로 밝혀졌다. RF/PS 에어로겔의 셀과 기공의 크기 및 구조는 PS 에멀전 중합조건인 에멀전화제의 양과 반응온도 그리고 교반속도에 의해 제어가 가능하였다.

Abstract—Synthetic processes of organic resorcinol/formaldehyde(RF) aerogel and RF-polystyrene(PS) composite aerogel were proposed based on sol-gel processing technique. Also, by synthesizing TMOS-aniline composite aerogel, the potential utility of aerogel for conducting materials was conformed. RF aerogel obtained by supercritical fluid drying was found to retain low density, high porosity and specific surface properties. However, it shows intrinsic structural fragility against impact. To improve such a drawback with the RF aerogel, a new organic composite RF aerogel with polystyrene (RF/PS) was also made. In synthesizing the RF/PS aerogel, RF solution was impregnated into PS foam, which was obtained by an emulsion polymerization. Then the RF/PS wet gel was cured and residual liquid in the internal pores of the gel was removed by a conventional drying. In contrast to the RF aerogel, we found that the RF/PS aerogel showed relatively lower homogeneities in its porosity, pore sizes and pore structures than the RF. However, it showed significantly the enhanced mechanical strength and the improved machining aspect. Furthermore the overall process of obtaining RF/PS was simpler than the case of RF aerogel. We also found that the average size of pores of the RF/PS depended on the conditions of the polymerization. Also, the morphology and stability of the PS foam was controllable by the amount of changing emulsifying agent, the reaction temperature and stirring rate.

Key words: RF/PS Aerogel, TMOS/Aniline Aerogel, Organic Aerogel, Supercritical Drying

1. 서 론

저밀도 미세기공 물질(low density microcellular materials; LDMM)이란 일반적으로 0.1 g/cm^3 이하의 밀도와 $25 \mu\text{m}$ 이하의 미소기공 구조를 갖는 물질로, 이를 제조하는 다양한 방법들이 연구되어 왔다. LDMM 중에서 에어로겔은 높은 다공성(50-98%), 초미세 기공의 셀 구조를 나타내는 물질로[1, 2], 프랙탈구조, 독특한 광학, 열, 전기, 그리고 기계적인 특징을 갖고 있다[3, 4]. 이와 같은 특성으로 인하여 에어로겔은 입자가속기, 소음제거, 고순도필터, 축전지, 압전 소자, 광투과성 다이오드, 방출조절약품 소재, 투명한 단열유리나, 단열냉장고 분야에 이르기까지 다양한 분야에서 사용되고 있으며 향후 무한한 활용 잠재력을 갖고 있다.

전통적으로 LDMM의 한 가지 형태인 초다공성 에어로겔은 최근 까지 실리카와 같은 무기물을 원료로 하여 제조되어 왔다. 예를 들면, 금속 알콕사이드(tetramethoxy silane, tetraisopropoxy titanate, tantalum ethoxide 등)와 같은 무기물을 가수분해, 축합반응 및 초임계 건조 등의 과정을 거쳐 제조가 가능하다[4-6]. 최근 본 연구진은 졸-겔공정과 저온 초임계 건조방법을 이용하여 투명한 실리카 에어로겔의 제조 방법을 개발하였으나[7] 무기 실리카 에어로겔은 기계적인 안정성이 매우 취약한 근본적인 문제점을 지니고 있다.

따라서 최근에는 무기 에어로겔이 갖는 단점을 보완하기 위하여 유기물을 원료로 하는 유기 에어로겔의 제조에 새로운 관심이 집중되고 있다. Heinz[8]는 다기능성 유기 단분자(multifunctional monomer)를 이용한 유기 졸-겔공정을 이용하여 요소와 포름알데하이드를 이용하여 안정한 형태의 수지를 합성하였고, Yukio[9]는 치밀한 폐놀 수지를 합성하는데 성공하였으나 이들이 제조한 요소와 폐놀은 색이 검고 치밀하여 저밀도의 에어로겔 개발에는 부적합하다. 그러나 최근 Pekala 등[10]은 리소시놀(resorcinol)이나 멜라민(melamine)과 포름알데하이드의 수용성 중합반응에 의한 습윤겔의 제조에 성공하여 저밀도 유기 에어로겔의 제조 가능성을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 리소시놀-포름알데하이드(resorcinol-formaldehyde, RF) 유기 에어로겔 제조와 폴리스티렌(PS) 발포체내에 졸용액을 침투시켜 기계적 강도가 증가된 RF/PS 복합 유기 에어로겔을 제조하고 이들에 대한 특성을 촉매의 양, 반응온도, 그리고 반응물의 조성 등의 변수 변화의 측면에서 분석하고자 하였다. 또한 실리카 에어로겔의 단열성을 높이고 전기 전도성을 띄게 하기 위해 TMOS(tetramethyl orthosilicate)와 전도성 고분자(polyaniline)를 혼합하여 TMOS-아닐린 에어로겔을 제조하였으며 이들에 대한 상대적인 특성을 평가하였다.

실리카 에어로겔의 적외선 투과도 측정을 통하여 스펙트럼 플렉스 밀도를 분석한 결과에 의하면 상온에서 복사 열전달에 가장 큰 기여를 하는 영역은 $3-8 \mu\text{m}$ 의 가시광선 영역으로 판명된 바 있다[11]. 따라서 이 영역의 복사열을 잘 흡수하는 물질을 실리카 에어로겔에 첨가하면 복사 열전달을 감소시킬 수 있다. 이러한 용도에 맞는 첨가제는 $3-8 \mu\text{m}$ 영역에서 강한 흡수대를 가져야 하고, 입자의 크기가 작아서 졸 상태에서 용액내에 균일분포가 용이하고, 졸-겔공정의 반응에 저해 요인이 없으며 값이 싸고 독성이 없는 조건을 가져야 한다[12]. 만일 첨가물이 전도성을 갖고면서 동시에 검은 색을 띠었다면 뛰어난 단열성과 전도성을 모두 가지는 새로운 성질의 에어로겔을 합성할 수 있으며, 단열과 전자기 차폐가 동시에 필요한 분야에 효과적으로 사용이 가능하다. 그러나 대부분의 전도성 물질은 열이나 대기에 대한 안정성이 떨어지며, 일반적인 유기용매에는 녹지 않는 단점을 가지고 있으나, 이중 폴리아닐린(polyaniline)은 색깔이 검으며 전도성 고분자로서 합성 및 유도체를 만들기가 쉽고, 용매에 대한 용해도가 비교적 크다. 따라서 본 연구에서는 졸 용액에

폴리아닐린을 첨가하여 전도성 및 단열성을 가지는 에어로겔의 제조 가능성 연구도 함께 수행하였다.

2. 실험

2-1. 리소시놀-포름알데하이드 유기 에어로겔의 합성

리소시놀-포름알데하이드(resorcinol-formaldehyde, RF) 에어로겔은 습윤겔의 제조, 용매치환, 그리고 초임계 건조공정으로 나누어 실험을 수행하였다.

2-1-1. 축합 RF 겔화 반응

반응의 출발 물질로서 리소시놀(1-3, dihydroxybenzene)과 포름알데하이드를 1:2의 정량비로 혼합하고, 여기에 밀도조절을 위한 희석제로 증류수를 사용하고, 촉매로서 탄산나트륨(sodium carbonate, Na_2CO_3)을 10-100 mmol 몰 첨가하여 졸용액 제조하였다. 이를 균일하게 혼합하며 pH를 측정하였다. 목표밀도(target density)는 리소시놀 무게를 전체용액의 부피로 나눈 것으로 정의하여 희석제의 양을 변화시켜 밀도를 조절하였다. 용액을 몰드에 넣은 후 40, 60, 및 80°C 의 항온조내에서 겔화반응을 시키면서 경사법으로 겔화시간을 측정하였다.

2-1-2. 용매 치환

습윤겔 내부에는 희석제로 첨가된 물과 미반응 용액 등이 남아 있는데 일반적인 증발건조방법을 이용하면 이들이 증발되면서 상전기와 표면장력으로 인하여 겔에 균열이 발생하며 구조가 대부분 파괴된다. 따라서 본 연구에서는 건조시 이와 같은 미세 구조의 손상을 방지하기 위하여 상전기가 일어나지 않는 초임계 유체 건조방법을 사용하였다. 다음 절에서 검토된 바와 같이 본 연구에서는 초임계 유체로서 이산화탄소를 사용하였는데 이 경우 이산화탄소는 물과의 상용성이 나쁘기 때문에 초임계 건조 이전 단계에서 겔 내부에 있는 물을 이산화탄소와 잘 섞이는 아세톤이나 알코올과 같은 용매로 치환시켜 줄 필요가 있다. 습윤겔 부피의 25배 정도의 양을 1회 기준으로 상압 45°C 의 순수한 용매에 방치하고 매일 순수한 용매로 교환하면서 치환된 용액의 농도를 가스크로마토그래피로 분석함으로써 용매의 치환정도를 확인하였다.

습윤겔내의 물을 아세톤이나 에탄올에 의하여 치환시킨 후 겔의 압축 강도를 향상시키기 위해서는 숙성단계에서 습윤겔내의 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 기의 축합반응을 진행시킬 필요가 있다. 이를 위하여 45°C 에서 0.125%의 불화초산 수용액(trifluoroacetic acid)에 습윤겔을 넣고 약 3일간 숙성시켰으며 이때 pH는 1.9 정도이었다.

2-1-3. RF 습윤겔의 초임계 이산화탄소 건조공정

습윤겔의 초임계 건조를 위하여 초임계 유체로 물이나 유기용매를 사용하면 용매치환 과정을 생략할 수 있다. 그러나 물이나 유기용매는 임계온도가 높아서 초임계 건조의 작업온도가 300°C 이상이 되어야 하며, 이러한 고온에서는 유기겔이 열분해될 가능성이 있다. 따라서 저온 초임계 건조방법으로만 유기 에어로겔 제조가 가능하므로 본 연구에서는 초임계 유체로 이산화탄소를 사용하였다. 고압 용기로는 투시창이 장착되어 정량적인 실험 연구가 가능한 소규모의 장치(120 ml)와 크기가 큰 습윤겔을 대량으로 건조할 수 있는 큰 규모의 건조장치(10 l)는 미국 Autoclave사에 주문 제작한 것으로 사용하였다.

습윤겔의 초임계 건조조건(예: 40°C , 10 MPa)을 수립하기 위하여 소규모의 장치를 사용하였으며 습윤겔의 건조실험은 투시창이 부착된 평형셀에 겔을 넣고 이산화탄소를 주입하여 셀 내부에서 액화시킨 후 의도하는 초임계 조건으로 온도와 압력을 조절하고 정상상태의 초임계 조건에서 습윤겔을 건조하였다. 이로부터 얻어진 실험결과를 토대로 크기가 큰 습윤겔(예: $10 \text{ cm} \times 6 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)은 큰 규모

의 장치에서 여러 개의 습윤겔을 동시에 건조하였다. 초임계 건조가 완료되면 셀내의 온도를 이산화탄소의 임계점 이상의 온도를 유지하면서 압력을 서서히 감소시켜서 반응기의 압력이 대기압에까지 이르게 한 후 건조된 에어로겔을 얻어내었다.

2-2. RF/PS 복합 유기 에어로겔의 합성

RF/PS 복합 에어로겔은 먼저 폴리스티렌(PS) 발포체를 제조한 후, 발포체내에 RF 용액을 혼합 침투시켜 제조하였다. 이때, 최종 RF/PS 복합 에어로겔의 셀 구조는 PS 발포체의 구조에 영향을 받으므로, 저밀도의 작은 셀 구조를 갖는 PS 발포체의 제조가 중요한 변수이다. PS의 에멀전 반응 강화제로는 비닐벤젠(divinylbenzene)을 사용하였으며, 에멀전을 최대한으로 안정화시키기 위하여 계면활성제로 Span 80(sorbitan monooleate)을 첨가하였다.

2-2-1. PS 발포체의 제조

스티렌과 비닐벤젠의 양을 50:50으로 혼합하여 비이커에 넣고 전체 혼합용액 전체 질량의 20%만큼 Span 80을 첨가하여 오일상(oil phase)을 만들었다. 물과 오일의 부피비가 85/25에서 95/5 범위가 되도록 비이커에 증류수를 넣고, 1 wt%의 과황산 나트륨(sodium persulfate)을 첨가하여 오일상을 500-1000 rpm으로 교반하면서 일정비율의 물을 서서히 가하여 에멀전을 형성하도록 하였다. 일단 에멀전이 형성되면 이를 미리 제작한 몰드에 붓고, 30-70 °C에서 약 24시간 동안의 고분자 축합반응을 시켜 발포형태의 폴리스티렌을 합성하였다.

2-2-2. RF/PS 복합 에어로겔의 제조

PS 발포체내에 잔류하는 계면활성제(Span 80)를 제거하기 위하여 증류수로 세척한 후, 개시제 분해 생성물을 제거하기 위하여 이소프로필 알콜을 사용하여 다시 한번 발포체를 세척하였다. 제조된 RF 용액에 PS 발포체를 넣고 질소가스를 이용하여 0.2 MPa로 가압한 상태에서 약 3시간 정도 유지하여 발포체내에 RF 용액이 침투시킨 후, 서서히 가압한 후 밀봉하여 항온조내에서 RF/PS 습윤겔의 겔화가 일어나도록 하였다.

2-3. TMOS-아닐린 에어로겔의 합성

TMOS 용액, 물 그리고 염산을 1:1.3:10⁻⁵의 물비로 혼합하여 자석 교반기를 이용하여 단속교반하며 10여 시간 정도 반응을 진행시켰다. 수산화 암모니아(NH₄OH)와 밀도조절을 위하여 희석용매로 아세톤, 그리고 폴리아닐린을 전체용액 무게의 1% 정도 첨가하고 자력교반기를 이용하여 원료 용액을 균일하게 혼합하였다. 혼합용액을 40 °C 항온조에서 중합반응을 진행시킨 후, 습윤겔의 건조는 RF 습윤겔의 건조에 사용된 장치에서 같은 온도와 압력에서 건조공정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. RF 에어로겔과 RF/PS 복합 에어로겔의 특성

리소시놀 고체분율 5%와 40 °C에서 탄산나트륨(Na₂CO₃) 촉매의 양을 달리하며 겔화시간을 측정하였으며 이 결과의 한 예를 Fig. 1에 나타내었다. R/C(resorcinol/catalyst) 비가 증가할수록, 즉 촉매의 양이 감소할수록 겔화시간이 지수적으로 증가하고, 촉매의 양이 증가할수록 중합반응이 빠르게 진행되는 것으로 나타났다. 졸 용액의 pH는 6.5-7.4 범위였으며, 이 외의 범위에서는 졸-겔 반응시 침전현상이 발생하며 투명성이 매우 낮은 겔이 형성되었다. 졸 용액을 몰드에 넣고 숙성시키면서 겔화반응을 진행시킬 때 용액은 초기에는 투명한 색에서 노란색, 오렌지색 그리고 짙은 적색으로 변화되면서 반응이 진행되는 것을 관찰할 수 있었다.

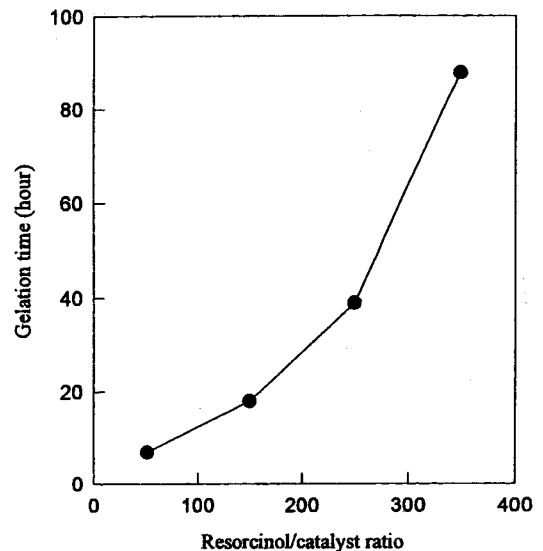


Fig. 1. Effect of catalyst on gelation time for RF aerogel of 5 solid percent RF solution.

Fig. 2는 R/C는 50, 온도는 40 °C로 고정을 한 조건에서 밀도를 조절하기 위해 희석제로 넣어준 물의 양 변화, 즉 리소시놀 고체분율 변화에 따른 겔화 시간의 도표이다. 희석제의 양이 증가할수록 겔화시간이 증가하다가 고체분율 2% 이하에서는 겔화가 일어나지 않고, 고체분율이 2-20% 이내에서 졸-겔공정이 가능한 것으로 나타났다.

Fig. 3은 R/C 비율을 150으로 조정하고, 리소시놀 고체분율은 10%로 제조된 졸 용액을 40, 60 및 80 °C에서 각각 겔화반응을 진행시키면서 반응시간을 측정한 결과로서 실험범위내에서는 겔화온도와 겔화시간은 거의 선형적으로 반비례하여 온도가 높을수록 겔화가 빠르게 이루어지는 것으로 나타났다.

습윤겔 건조과정에서 겔의 수축현상과 촉매량의 영향을 Fig. 4에 도시하였다. R/C 비율이 50인 경우를 제외한 150, 250, 그리고 300에서 실제밀도/목표밀도의 비율이 1.8-2.0 정도로 나타났다. R/C가 150 이상인 경우에는 겔의 수축은 촉매의 양에는 영향을 적게 받으나, R/C가 증가할수록 즉 촉매의 양이 감소할수록 겔의 수축은 적게

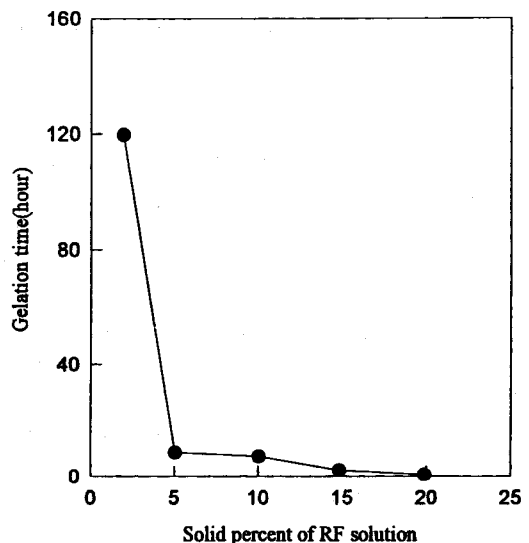


Fig. 2. Effect of diluent on gelation time for RF aerogel of 50 resorcinol/catalyst ratio.

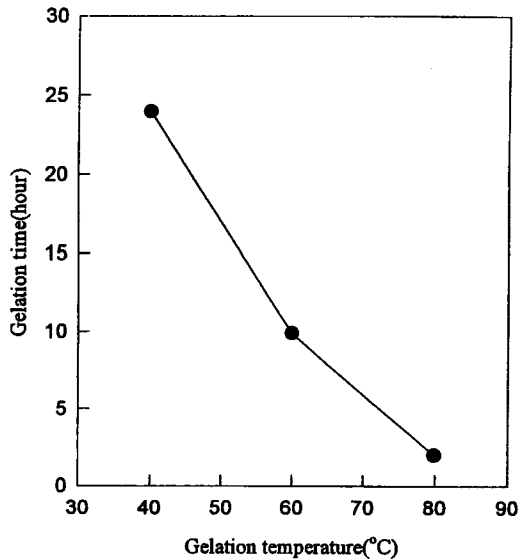


Fig. 3. Effect of gelation temperature on gelation time for RF aerogel of 10 solid percent RF solution.

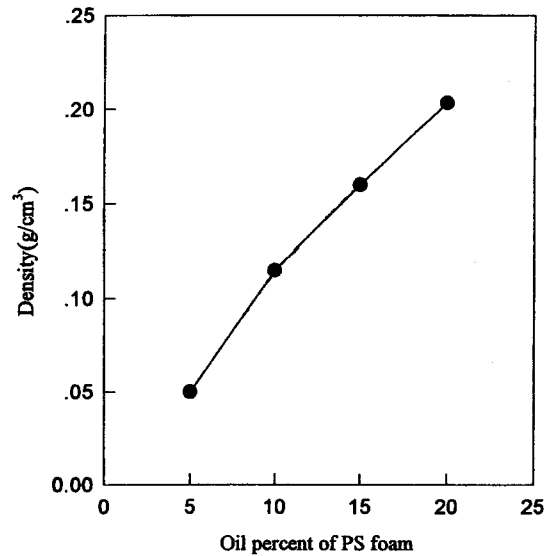


Fig. 5. Effect of oil percent on the density of the PS foam.

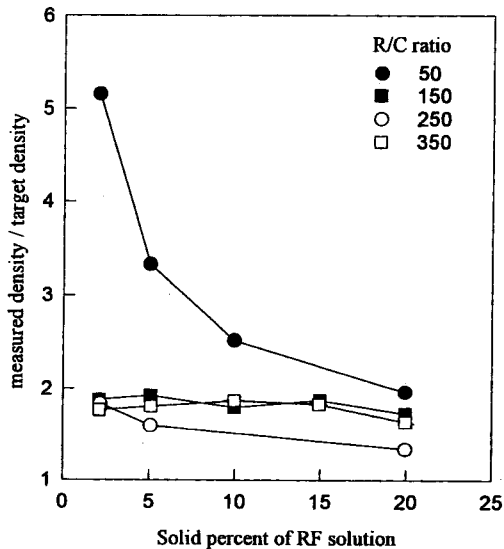


Fig. 4. Deviation between target and measured densities for various R/C ratios.

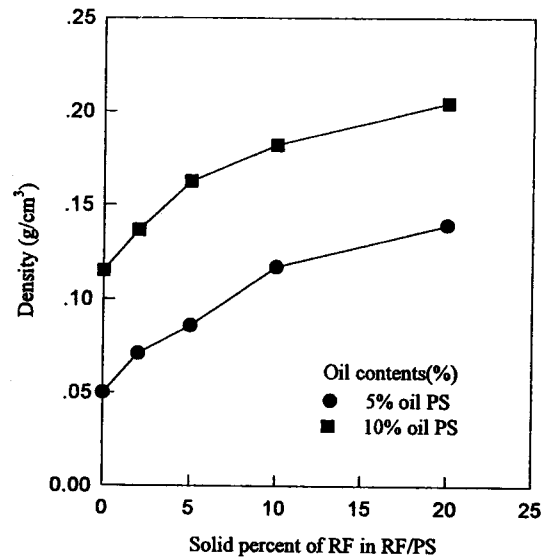


Fig. 6. Effect of solid percent of RF solution on RF/PS composite aerogel.

일어나 저밀도 에어로겔의 제조에 효과적인 것으로 평가된다. 본 연구에서 제조된 최저밀도의 에어로겔은 R/C는 350, 40 °C에서 7일간의 겔화시간으로 제조된 습윤겔로 밀도 0.015 g/cm³이었다.

RF/PS 복합 에어로겔 제조시에는 RF 에어로겔보다 강도가 훨씬 높아 초임계 이산화탄소 건조법이 아닌 일반적인 증발건조법을 사용할 수 있는 장점이 있는 것으로 나타났다. 건조 전 몰드속의 에멀전 상태의 습윤겔과 건조 후의 부피변화가 거의 관찰되지 않았으며 황색을 띄고 있었다. RF/PS 복합 에어로겔의 밀도는 PS 발포체의 밀도와 발포체내에 침투되는 RF용액의 고체분율에 직접 의존되는 것으로 나타났으며, PS 발포체의 밀도는 오일(styrene+divinylbenzene+SPAN 80)의 양으로써 조절할 수 있었다.

Fig. 5는 PS 발포체 제조시 사용된 전체물질의 질량 중 오일의 질량분율에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것으로 오일의 양이 증가함에 따라 밀도도 증가하는 것으로 나타났으며, 오일이 5%일 때 밀도 0.05 g/cm³의 PS 발포체를 제조하였다. Fig. 6은 PS 발포체에 침투되는

RF 용액의 고체분율에 따른 밀도 변화를 나타낸 것으로 5% 오일과 10% 오일을 갖는 경우에 대하여 RF 용액의 고체분율에 따라 서로 유사한 경향으로 밀도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

3-2. 입자 성장(SEM) 분석

Fig. 7은 밀도 0.015 g/cm³의 RF 에어로겔의 SEM 사진으로 비교적 균일한 구형의 입자구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 8과 9는 에멀전의 형성단계에서 반응용액을 각각 500 rpm과 1000 rpm으로 교반시킨 후 30 °C에서 숙성시킨 PS 발포체의 SEM 사진이다. 사진에 나타난 것처럼 에멀전화 단계에서 교반정도를 높여줄수록 에멀전화 입자의 크기가 작아지고, 그 결과 숙성한 발포체의 셀의 크기가 작고 균일한 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 10은 에멀전화 단계에서 1000 rpm으로 교반시킨 후 50 °C에서 숙성시킨 것으로 동일한 교반조건에서 30 °C에서 숙성시킨 Fig. 9의 결과와 비교해 보면, 에멀전의 셀의 크기는 비슷하지만 온도가 올라간 50 °C에서는 셀 표면의 기공의 크기는 작아지며 기공의 개수도 적어진 것으로 나

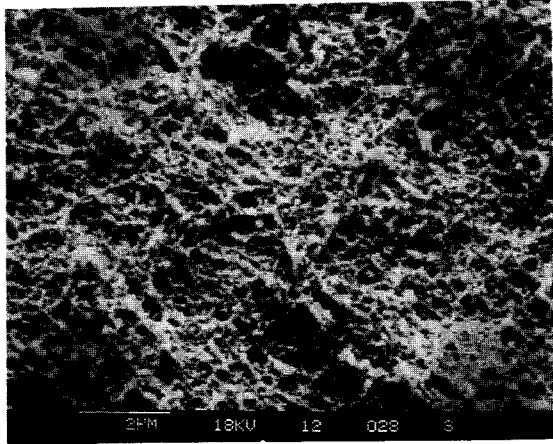


Fig. 7. An example of SEM of RF aerogel.

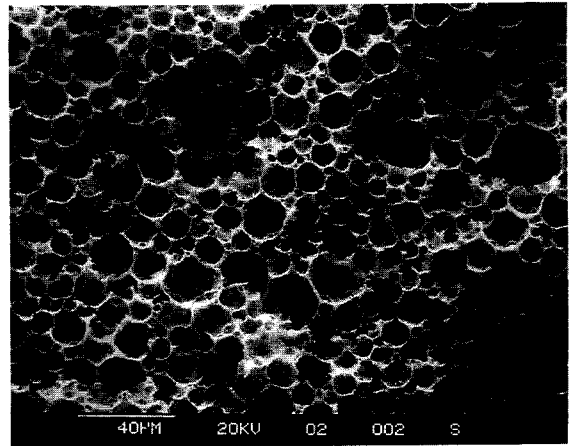


Fig. 10. An example of SEM of PS foam obtained with 1000 rpm stirring rate and cured at 50 °C.

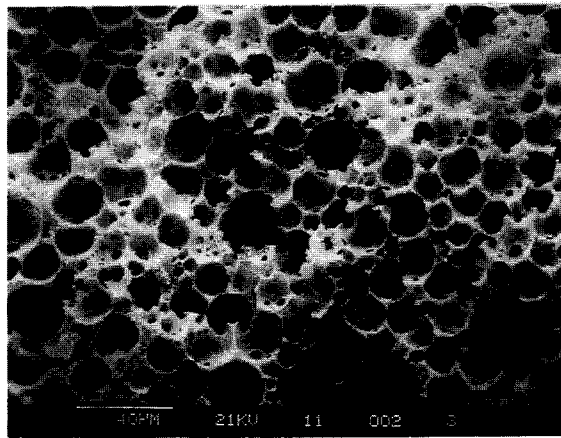


Fig. 8. An example of SEM of PS foam obtained with 500 rpm stirring rate and cured at 30 °C.

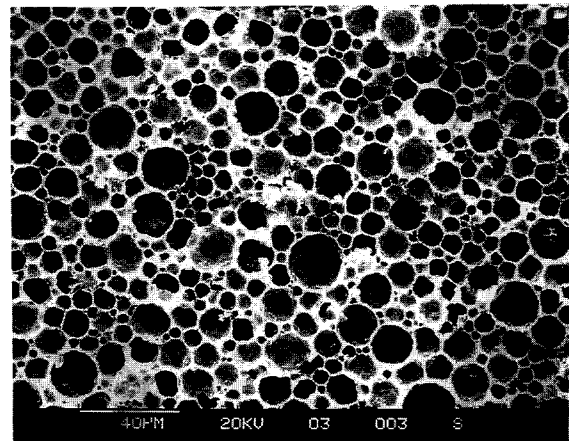


Fig. 11. An example of SEM of PS foam obtained with 1000 rpm stirring rate and cured at 70 °C.

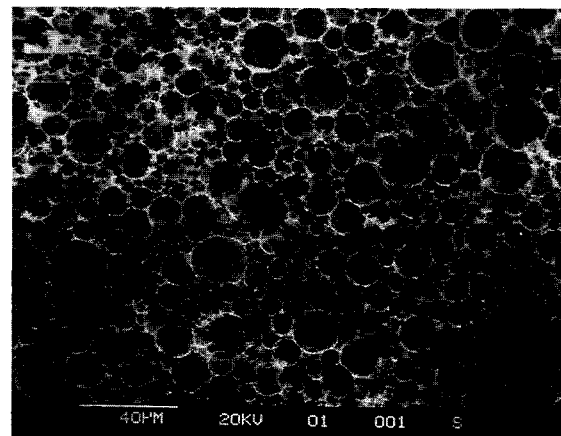


Fig. 9. An example of SEM of PS foam obtained with 1000 rpm stirring rate and cured at 30 °C.

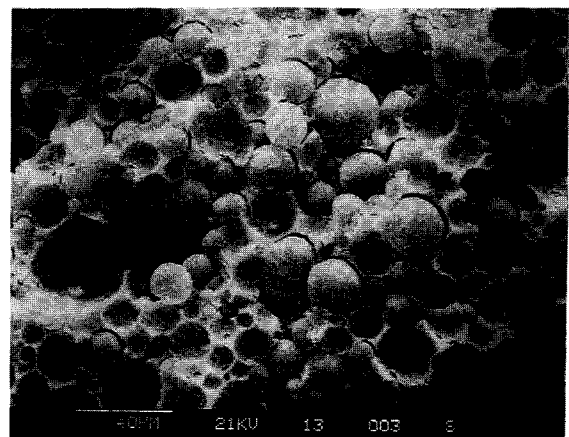


Fig. 12. An example of SEM of RF/PS composite aerogel.

타났다. 특히 Fig. 11은 70 °C에서 숙성시킨 것으로 셀 표면의 기공들이 육안으로는 관찰되지 않고 기공이 얇은 막에 의해 막히는 현상이 발생하는 것으로 나타났다. 따라서 기공이 있는 셀을 가지는 발포체를 원하는 경우에는 30-50 °C의 온도에서 숙성시키는 것이 적합하다. Fig. 12는 RF/PS 복합 에어로겔의 SEM 사진을 나타낸 것으로

PS 발포체의 표면에 RF입자들이 침투한 것으로 나타났다.

3-3. 열질량(TGA) 분석

Fig. 13에 R/C는 350, 고체분율 5%인 RF 에어로겔, PS 발포체, 그리고 RF/PS 복합 에어로겔의 열질량 분석결과를 나타낸 것으로,

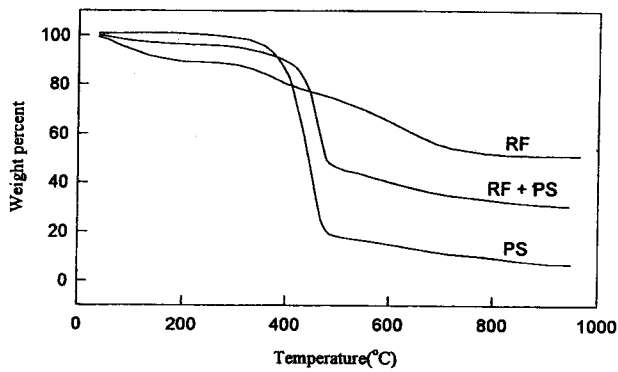


Fig. 13. Examples of TGA of RF aerogel, PS foam and RF/PS composite aerogel.

Table 1. Results of mercury porosimeter analysis

	RF aerogel	PS foam	RF/PS composite aerogel
Aver. pore radius(Å)	3909	9693	12490
Total porosity(%)	60	25	24
Specific surface area(m ² /g)	50	23	25

RF/PS 에어로겔의 질량 감소율은 RF와 PS발포체의 중간값으로 나타났다. 분석결과 전반적으로 리소시놀 고체분율 변화에 따른 RF 에어로겔의 질량 감소율은, 고체분율이 증가할수록 질량감소율은 낮아지고, 5% 이상의 고체분율을 갖는 경우는 거의 변화없이 50% 정도의 질량이 남아 있는 것으로 나타났다. 또한 RF/PS 복합 에어로겔의 경우가 RF 에어로겔보다 질량감소 정도가 큰 경향을 보였으며, RF 용액의 고체분율이 커짐에 따라 질량감소가 적어지는 경향을 보였다.

3-4. 수은 침투법(Mercury Porosimeter)에 의한 기공도 분석

여러 시료에 대하여 반복하여 수은 porosimeter에 의하여 기공도를 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. RF 에어로겔은 평균기공 반경이 3903 Å인 것으로 나타났으며, PS 발포체는 9693 Å, RF/PS 복합 에어로겔은 12490 Å의 평균기공 반경을 갖는 것으로 나타났다. 기계적 강도는 RF/PS 복합 에어로겔보다 떨어지지만 다공성이나 기공의 크기, 비표면적에서 RF 에어로겔이 다소 우수한 것을 알 수 있었다.

3-5. TMOS-아닐린 에어로겔의 전기전도도 측정

저밀도의 에어로겔을 제조하기 위해 무게분율로 1% 정도의 적은 양의 폴리아닐린을 첨가하여 졸 용액을 만들고 이를 겔화시키는데는 큰 문제점이 없었다. 전기전도도가 10^{-10} S/cm 정도의 물질을 반도체, 10^2 - 10^4 S/cm 정도의 물질을 전도체로 분류되는데, 폴리아닐

린을 첨가한 에어로겔의 전기전도도를 측정할 결과 10^{-10} S/cm 정도의 전도도가 측정되었다. 이는 거의 반도체에 가까운 것으로 전도성이 있는 에어로겔을 제조하기 위해서는 첨가하는 폴리아닐린의 양을 일정수준 이상으로 첨가하여야 하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

졸-겔 프로세싱법과 초임계 건조법을 이용하여 0.015 g/cm^3 의 저밀도 RF 에어로겔을 제조하였으며, 에멀전화 반응에 의하여 0.05 g/cm^3 의 PS 발포체를 제조하여 이에 RF 졸 용액을 침투 처리하여 밀도 0.07 g/cm^3 의 RF/PS 복합 에어로겔을 제조하였다. RF 유기 에어로겔을 제조시 고체분율은 2-20% 범위에서 졸-겔공정이 가능하고, 겔화온도는 높을수록 촉매의 양은 적을수록 건조과정에서 겔의 수축이 적게 일어났다.

PS 발포체를 제조하는 과정에서는 에멀전화 반응의 온도와 교반 속도를 조절함으로써 발포체 셀과 기공의 크기조절이 가능하며, PS 발포체의 강도가 커서 RF/PS 복합 에어로겔은 RF 에어로겔의 경우와는 달리 초임계 건조단계와 습윤겔 내부에 잔류하는 물과 미반응 물의 용매치환 공정을 생략할 수 있었다. 열질량 분석과 기공도 분석결과 RF/PS 복합 에어로겔은 RF 유기 에어로겔과 PS 발포체의 중간적 특성을 갖는 것으로 나타났다. 또한 TMOS에 폴리아닐린을 첨가하여 단열성능과 전자기 차폐를 필요로 하는 분야에 필요한 검은색 에어로겔의 제조 가능성을 확인하였다.

참고문헌

1. LeMay, J. D., Hopper, R. W., Hrubesh, L. W. and Pekala, R. W.: *MRS Bulletin*, **15**, 12(1990).
2. Williams, J. M. and Wroblewski, D. A.: *J. Mat. Sci.*, **24**, 4062(1989).
3. Fricke, J.: *Sci. Am.*, **258**, 5(1988).
4. Fricke, J.: "Sol-Gel Science and Technology", World Sci. Publ., New Jersey(1989).
5. Teichner, S. J.: *Adv. Colloid Interfaces Sci.*, **5**, 245(1976).
6. Fricke, J.: "Aerogels", Springer-Verlag, New York(1986).
7. Lee, K. H., Kim, S. Y. and Yoo, K. P.: *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 18(1995).
8. Heinz, B.: U.S. Patent, 4,489,175(1984).
9. Yukio, S.: U.S. Patent, 4,694,028(1987).
10. Pekala, R. W.: *J. Mat. Sci.*, **24**, 3224(1989).
11. Fricke, J.: "Heat Transfer in Silica Aerogel", Proc. of the 1st Int. Symp. on Aerogels, Fricke, J.(ed.), Springer Verlag(1986).
12. Hunt, A. J.: "Optical and Thermal Properties of Silica Aerogels", Chemical Processing of Advanced Material, Hench, L. L. and West, J. K.(eds.), John Wiley & Sons, NY(1992).