

마이크로 중공구를 이용한 자외선 경화 코팅 박막의 단열 특성

김남이* · 장영욱** · 김성우*[†]

*경기대학교 화학공학과
443-760 수원시 영통구 이의동 산 94-6

**한양대학교 화학공학과
426-791 안산시 상록구 사동 1271
(2012년 1월 16일 접수, 2012년 3월 8일 채택)

Thermal Insulation Property of UV Cure Coatings Using Hollow Micro-Spheres

Nam Yi Kim*, Young-Wook Chang** and Seong Woo Kim*[†]

*Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 94-6 Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi 443-760, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 1271 Sa-dong, Sangrok-gu, Ansan-si, Gyeonggi, 426-791, Korea
(Received 16 January 2012; accepted 8 March 2012)

요 약

본 연구에서는 마이크로 기공의 중공구를 유기 고분자 수지와 복합화한 유/무기 하이브리드 물질을 제조하여 우수한 단열 성능을 갖는 코팅유리를 개발하고자 하였다. 유기 고분자 물질로는 투명성과 접착성이 우수한 6관능기의 우레탄 아크릴레이트(UP118), 3관능기의 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), 2관능기의 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), 광 개시제(Irgacure184) 등으로 구성된 자외선 경화형 수지를 사용하였다. 유리 및 실리카 중공구를 고분자 수지에 각각 10~40 vol%까지 첨가하여 얻어진 코팅 졸을 투명유리에 바(bar)코팅 방식으로 박막을 형성시킨 후 자외선 경화를 통해 최종 코팅유리를 제조하였다. 마이크로 중공구의 종류 및 함량이 제조된 코팅유리의 광 투과율, 열전도도, 접착성 및 표면 경도에 미치는 영향을 조사하였다. 복합물 코팅유리는 중공구가 과량 첨가되어도 우수한 접착성(5B)을 유지하였으며, 단열 성능은 각 중공구가 20 vol%만 함유되어도 뚜렷하게 향상된 결과를 나타냈다. 또한 실리카 중공구(SP)를 단열 재료로 사용하였을 경우 광 투과율 80 %의 투명 코팅유리를 얻을 수 있었다.

Abstract – In this study, the composite coating materials with improved thermal insulation property were prepared by incorporating the hollow micro-spheres with high heat transfer resistance. The UV curable resin system consisting of hexa aliphatic urethane acrylate (UP118), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), and photoinitiator (Irgacure184) was employed as an organic binder. The glass substrates were coated by the prepared composites via bar coating method and cured under UV radiation. The optical transparency, thermal insulation property, adhesion, and surface hardness of the glass coated with composites containing different type of micro-spheres were investigated. The incorporation of micro-spheres with only 20 vol% of content resulted in remarkable improvement in the thermal insulation property of the coated glass. In addition, the transparent coated glass with light transmittance of about 80% could be obtained when silica micro-sphere (SP) was used as a thermal barrier.

Key words: Hollow Micro Sphere, Thermal Insulation Property, UV Curable Resin, Coated Glass

1. 서 론

1990년대부터 전 세계적으로 지구환경변화에 대한 관심이 증대되었으며, 1997년 일본 교토의정서 발효 이후 이산화탄소를 최소화하려는 움직임이 보다 적극적인 형태로 일어나고 있다. 선진국은 이미 대부분의 산업분야에 법적 규제를 가하여 에너지 절약을 위한 노력을 보이고 있으며, 개도국 또한 이산화탄소의 주된 배출원인 화석연료의 사용을 줄이기 위한 다양한 방법을 시도하고 있다[1]. 에너지

절약을 위해 전기제품의 사용을 절제하는 것이 선행되어야 하지만 에너지 효율성을 증대시키는 것 또한 장기적인 면에서 매우 중요하다. 특히, 국내 에너지 소비량이 가장 높은 건축분야에 열의 유입/유출이 제어된 고효율 기술이 적용되면 획기적인 에너지 절감이 예상될 수 있다.

최근에는 건축물 외벽에서 유리창이 차지하는 면적 비율이 증가되고 있는 추세이기 때문에 외부로부터 태양 열선의 투과를 차단할 뿐만 아니라, 실내 열량손실을 최소화하는 단열 효과에 의해 냉방 및 난방 에너지의 소비부담을 경감시킬 수 있는 단열 윈도우시스템에 대한 개발 필요성이 증대되고 있는 실정이다. 현재 상용화되어 있는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wookim@kyonggi.ac.kr

이중 또는 삼중의 복층유리는 유리-유리사이 공극층을 두어 소음차단 및 단열 목적으로 건물 창유리에 적용되고 있으나 높은 설치비용이 그 단점으로 지적되고 있다. 따라서 시공성과 설치비용면에서 유리한 코팅방식을 적용한 창유리가 주목받고 있다. 여름철에는 외부의 태양열선을 차단하고 겨울철에는 실내 열에너지 유출을 방지하기 위하여 유리표면에 은(Ag)과 같은 금속막을 코팅하여 제조된 로우이(low-emissivity) 윈도시스템이 이미 실용화되어 건축물에 적용되고 있다. 또한 최근에는 나노 기공성의 모노리스 형태인 실리카 에어로겔을 유리표면에 박막 또는 후막으로 코팅 처리하여 투명 단열유리를 제조하기 위한 기술개발 연구가 진행되고 있다[2-5]. 이러한 에어로겔 코팅막은 단열 성능은 매우 탁월하지만 기계적 강도 및 유리기지재와의 접착성이 취약하기 때문에, 이를 개선하기 위한 연구가 향후 상당기간 지속될 것으로 예상된다. 따라서 현재는 단열성뿐만 아니라 투명성, 접착성, 내구성 등을 동시에 부여할 수 있는 유리 적용 코팅물질을 개발하기 위해 펄라이트, 중공체, 실리카 에어로겔과 같은 분말 형태의 무기 단열재를 유기 바인더 수지에 분산 결합시킨 유/무기 복합물에 대한 연구가 시도되고 있다[6].

단열은 물질내부의 구조와 성분에 따라 열전달 매커니즘이 달라지며 열전달은 일반적으로 전도, 대류, 복사를 통해 이루어진다. 중공구 및 다공체에서의 열전달은 고체상에서의 열전도(k_s) 및 복사(λ_{rad}), 기공 내의 기체상에서의 열전도(k_g) 및 대류(h_g)에 의해 일어난다. 따라서 중공구 및 다공체의 유효 열전도도(K_{eff})는 다음 식과 같이 이러한 열전달 요소의 합으로 정의될 수 있다.

$$K_{eff} = k_s + k_g + h_g + \lambda_{rad}$$

일반적으로 단한 마이크로 크기의 공극영역에서의 전도 및 대류에 의한 열전달 속도는 매우 낮기 때문에 80% 이상의 높은 기공율을 갖는 마이크로 중공구의 경우 그 유효 열전도도가 상당히 낮을 것으로 예상되며, 따라서 이를 복합화한 코팅물질의 단열 성능 또한 증대될 것으로 기대할 수 있다. 특히 유리 중공구는 기존 펄라이트보다 더 우수한 단열특성 및 내구성을 나타냄을 실험적으로 확인하였고[7,8], 또한 액체질소 저장 용기의 단열재로 사용하였을 경우 액체질소의 증발량이 상당히 줄어들었음을 확인한 연구가 보고된 바 있다[9]. 최근에는 유리보다 열전도도가 낮은 실리카 중공구가 합성되고 있으며[10], 기계적 물성이 향상된 중공구를 개발하기 위한 연구도 시도되고 있다[11-14].

본 연구에서는 단열 성능이 우수한 투명 코팅유리 개발을 시도하기 위해 무기 단열소재인 유리 중공구 및 실리카 중공구를 유기 고분자 수지와 복합화한 유/무기 하이브리드 물질을 제조하였으며 이를 투명유리 표면에 코팅하였다. 유기 고분자 물질로는 투명성 및 접착성이 우수한 것으로 알려져 있으며 내스크래치 코팅 복합물질[13,14]로 빈번히 이용되고 있는 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트 수지를 사용하였다. 중공구의 종류 및 함량, 코팅 층 두께 등의 변수가 코팅유리의 투명성 및 단열성에 미치는 영향을 조사하였으며 코팅 졸 및 박막 내에서의 중공구의 분산 상태를 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서는 단열용 무기물 충전제로 3종의 중공구를 사용하였다. 두 종의 유리 중공구(iM30K, S22)는 3M사에서 구입하였고, 실리카 중공구는 한국세라믹기술원에서 제공받았다. Table 1에 사용된 중공구의 기본특성을 정리하였으며, Fig. 1에 SEM을 통해 관찰한 중공구의 구조를 나타냈다.

유기 바인더 수지로 6관능기의 우레탄 아크릴레이트(UA, UP118)를 기본 수지로 선정하였으며, 점도를 낮추고 가교도를 높이기 위해 반응성 희석제로 3관능기인 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)와 2관능기인 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA)를 혼합하였다. 또한 자외선 조사에 의한 경화반응을 유도하기 위해 광개시제인 1-Hydroxycyclohexyl phenylketone (Irgacure 184)를 첨가하였다. 모든 유기 수지는 SK Cytec사에서 제공받았다.

2-2. 실험방법

3종의 자외선 경화 반응물인 UA, TMPTA, HDDA를 5:2:3의 무게비로 혼합하고 광개시제를 5 phr 첨가한 후 음지에서 충분히 교반하여 유기 바인더 시스템을 제조하였다. 제조된 바인더 시스템에 각 중공구를 별도 처리과정 없이 10, 20, 30, 40%의 부피비로 첨가하고 단순 교반하여 균질하게 분산된 코팅용액을 얻었다. 혼합/분산 공정 중 각 중공구의 변형 혹은 파괴가 일어나지 않도록 적정 수준의 전단 응력이 가해지도록 하였다. 각 코팅용액을 유리 기지재(150×150×5 mm³)에 적하하고 바코팅 방식을 통해 일정 두께의 코팅박막을 형성시킨 후 회분식 자외선 경화기(MFUV-01L21, 유니램사)에 의해 120 mW/cm² 광 강도로 조사하여 최종 코팅유리를 제조하였다. 코팅유리는 수분에 의한 영향을 방지하기 위해 데시케이터에

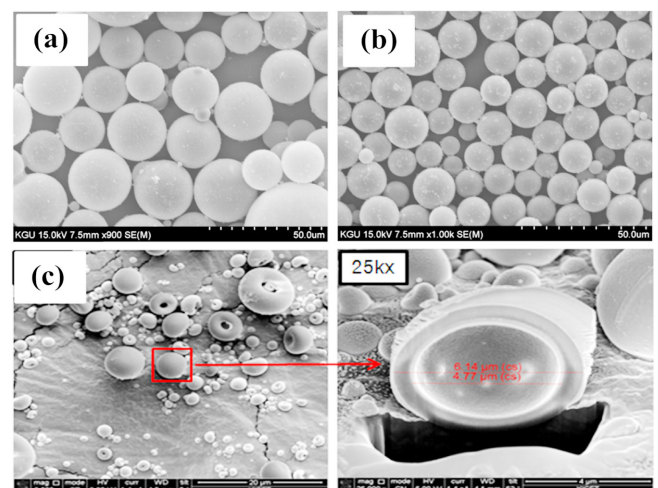


Fig. 1. SEM photographs of three different types of inorganic hollow micro-spheres: (a) GB-35; (b) GB-30; (c) SP.

Table 1. The basic properties of inorganic hollow micro-spheres used in this study

Sample name	Material	Average diameter (μm)	Wall thickness (μm)	Density (g/ml)	Porosity
GB-35	Glass	35	0.52	0.22	0.91
GB-30	Glass	30	1.29	0.60	0.76
SP	Silica	6.14	1.37	0.61	0.17

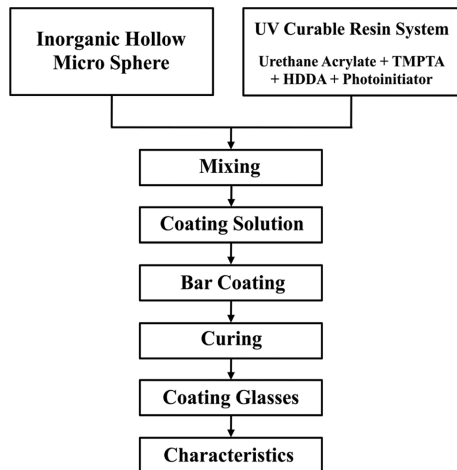


Fig. 2. Experimental procedures for the preparation of hollow microspheres incorporated composites.

서 보관한 후 특성 평가에 이용되었으며, 이러한 실험 절차를 Fig. 2에 나타냈다.

2-3. 특성분석

코팅용액의 안정성을 파악하기 위해 일정량을 용기에 담고 밀폐시킨 후 상온 음지에 보관하여 시간에 따른 용액의 상태를 육안으로 관찰하였다. 코팅유리의 투명성은 visible spectrometer (Optizen 1412V, 메카시스 사)를 이용하여 가시광선 범위에서 측정하였다. 기지재와의 접착성은 테이프 시험규격인 ASTM D3330을 근거로 크로스 커터(YCC-200/1, Yoshimitsu 사)와 테이프(#610, 3M 사)를 이용하여 측정하였으며, 코팅박막의 표면경도는 ASTM D3363을 근거로 연필 경도기(221-D, Mitsubishi 사)를 이용하여 측정하였다. 코팅층 내 중공구의 분포 및 분산 형태를 관찰하기 위해 광학 현미경(Dimiss-M, 시원광기술사)을 이용하였고, 단열성능을 평가하기 위해 ASTM E1416을 근거로 레이저 플래시법을 적용한 열전도도 측정장비(LFA457, Netzsch 사)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

유기 바인더에 각각의 중공구를 첨가하고 교반시켜 유백색의 아크릴레이트/중공구 복합 코팅 물질을 제조하였다. Fig. 3은 순수 아크릴레이트 수지 용액 및 20, 40 vol%의 GB-30을 함유한 복합물의 이미지를 나타낸 것이다. 이러한 복합물을 상온 음지에서 30일간 보관한 후 다시 관찰한 결과 각 상의 밀도차로 인하여 상 분리 현상이

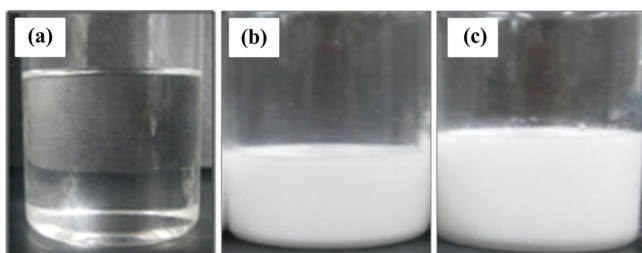


Fig. 3. Digital images of the (a) neat acrylate resin and composite sols containing (a) 20 vol% of GB-35 and (b) 40 vol% of GB-35.

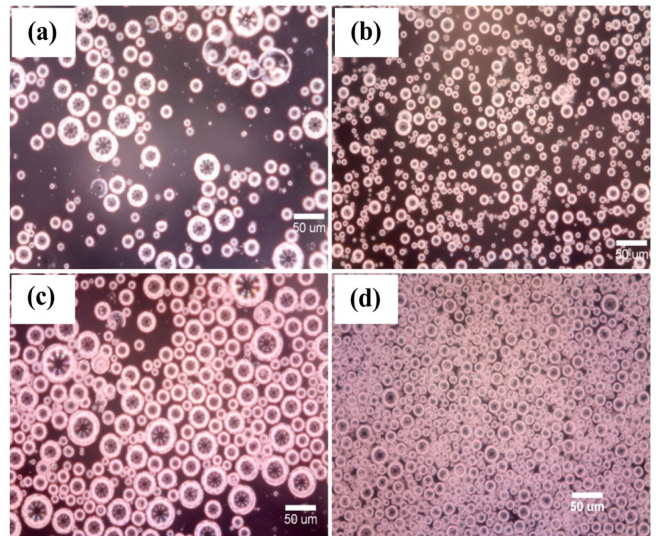


Fig. 4. Optical micrographs showing micro-structure of hollow microspheres dispersed in the organic matrix; 20 vol% of (a) GB-35, (b) GB-30 and 40 vol% of (c) GB-35, (d) GB-30.

발생하였으나, 단순교반에 의해 다시 가역적으로 균질한 용액이 형성됨을 확인하였다. 시간의 경과에 따라 순수 바인더 수지는 미세한 빛을 받아 광개시제에 의해 서서히 황변현상이 진행되었으나 중공구가 첨가된 용액은 중공구의 자외선 블로킹 효과에 의해 제조 후 초기 용액색을 유지하였다.

모든 코팅유리는 균열현상 없는 균일한 코팅 층을 형성하였다. 유리 기지재에 코팅된 아크릴레이트/유리중공구 복합물 코팅 층 내에서 유리 중공구 입자의 분산 상태를 파악하기 위해 광학 현미경을 통해 코팅유리의 표면을 관찰하였다. Fig. 4에서 보듯이 벽 두께가 얇은 유리 중공구 GB-35를 첨가한 경우에는 비교적 넓은 입도 분포를 보이고 있는데, 이는 복합물 혼합 과정 중 전달된 외부 응력에 의해 중공구가 부분적으로 파쇄되어 나타난 결과라고 판단된다. 반면에 입자 크기가 상대적으로 작고 두꺼운 벽 두께를 갖는 유리 중공구 GB-30을 함유한 경우에는 입자가 전체 매트릭스 영역에서 좁은 입도 분포를 보이며 더욱 균일하고 조밀하게 분산된 것으로 관찰되었다.

코팅 층 두께에 따른 매트릭스 영역에서의 중공구 분포상태를 확인하기 위해 20 vol%의 유리 중공구 GB-30을 함유한 복합물로 두께를 달리하여 코팅한 유리의 파단면을 광학 현미경을 통해 관찰하였다. Fig. 5에서 보듯이 중공구는 밀도차로 인해 표면에 집중 분포된 구조를 형성하고 있다. 코팅 층 두께가 유리 중공구의 크기에 근

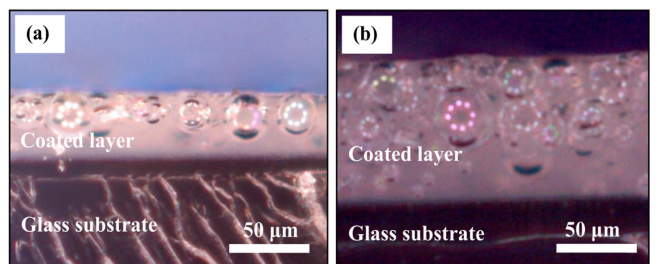


Fig. 5. Optical micrographs of cross section for the (a) thin (50 μ m) and (b) thick (100 μ m) coating layer added with 20 vol% GB-30.

접한 수준인 약 50 μm 인 경우에는 중공구가 단일 층으로 분포되었으며, 약 100 μm 로 두껍게 코팅된 경우에는 이중으로 적층된 구조를 형성하는 것을 확인할 수 있다.

유리 기지재와 코팅박막 층 사이의 접착성을 테이프시험을 통해 측정하였다. 순수 아크릴레이트 수지에 의해 코팅된 유리는 가장 우수한 접착성 등급인 5B로 측정되었다. 이러한 결과는 본 연구에서 사용된 아크릴레이트 수지 시스템이 무기 단열재와 복합화되어 유리 기지재 코팅물질로 적용하기 위한 적절한 바인더 수지임을 의미한다. 아크릴레이트/중공구 복합물로 코팅된 유리의 경우에도 모두 5B인 접착성을 보였는데, 이러한 결과를 보인 이유는 아크릴레이트 수지 시스템의 밀도가 1.12 g/ml로서 중공구의 밀도(유리 중공구: 0.91, 0.76 g/ml) 보다 높아, Fig. 5에서 보듯이 코팅 층 내에서 상부 영역에는 중공구 입자들이 주로 분포하게 되고, 기지재와 코팅 층 계면에 근접한 하부 영역에는 아크릴레이트 수지만 주로 존재하게 됨으로써 무기 입자에 의한 접착력 저하를 최소화할 수 있었기 때문이라고 판단된다. 한편, 연필경도 테스트 결과에서도 모든 복합물에 의해 코팅된 유리의 경우에도 4H 등급으로 우수한 표면경도를 나타냈는데, 이는 본 실험에서 사용된 우레탄 아크릴레이트계의 올리고머가 다관능 반응성 모노머인 TMPTA 및 HDDA와의 자외선 경화반응을 통해 높은 가교도의 치밀한 망상 구조를 갖는 고분자 수지로 전환되었기 때문이라고 판단된다. 이러한 결과로부터, 코팅 복합물을 구성하는 유기 고분자 바인더 수지의 특성은 유리 기지재와 박막 층 사이의 접착성과 표면 경도를 결정하는 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

아크릴레이트/중공구 복합물에 의해 코팅된 유리의 투명성을 정량적으로 확인하기 위해 광 투과율을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 순수 아크릴레이트 수지만으로 코팅된 유리는 유리 기지재 자체의 광 투과율(91%)과 거의 동등한 수준(85~90%)을 보였다. 반면, SP, GB-35, GB-30 중공구를 20 vol% 함유한 복합물에 의해 코팅된 유리는 각각 약 80, 70, 55%의 광 투과율을 보였으며, 유리 중공구에 비해 매우 작은 크기의 실리카 중공구를 첨가하였을 때 가장 우수한 투명성을 나타냈다. 유리 중공구 GB-30을 함유한 경우에는 가장 낮은 광 투과율을 나타냈는데, 이는 Fig. 4에서 확인하였듯이 중공구 입자의 조밀한 분산 구조에 기인한 결과라고 추정된다. 또한 코팅유리의 투명성을 정성적으로 확인하기 위해 각 중공구를 20, 40

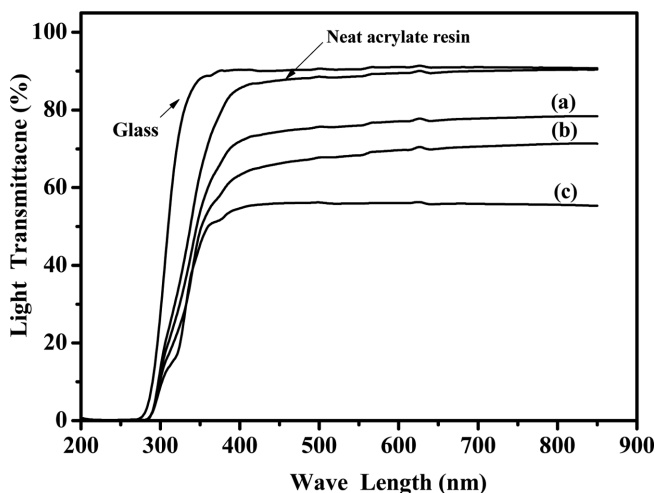


Fig. 6. Optical transmittance of the non-coated glass substrate and glasses coated with neat acrylate resin and composites added with 20 vol% of (a) SP, (b) GB-35, (c) GB-30.

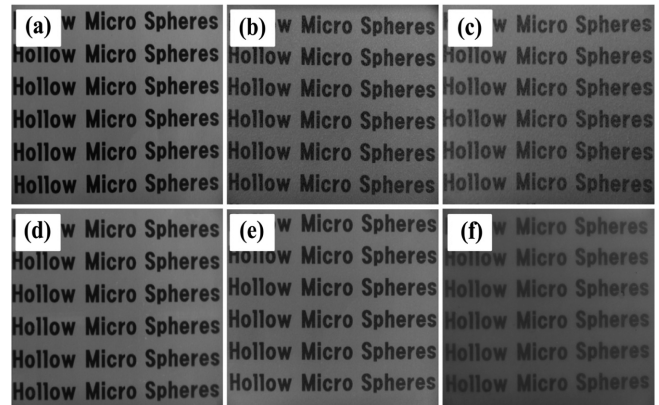


Fig. 7. Digital images of the glasses coated with composites containing 20 vol% of (a) SP, (b) GB-35, (c) GB-30 and 40 vol% of (d) SP, (e) GB-35 and (f) GB-30.

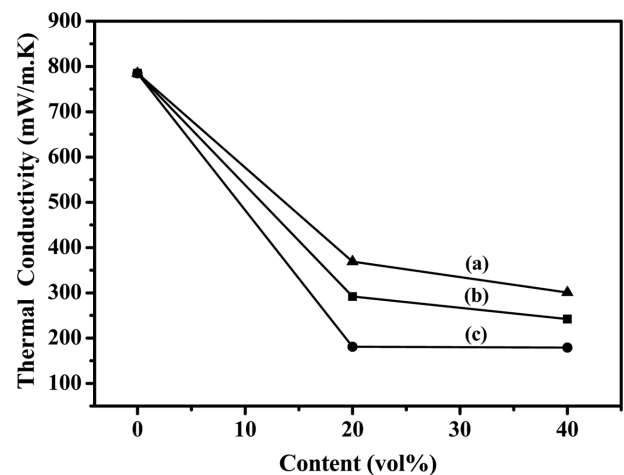


Fig. 8. Thermal conductivities of coated glasses as a function of content for different hollow micro-spheres of (a) GB-35, (b) GB-30, (c) SP.

vol% 함유한 복합물로 코팅된 유리를 디지털 카메라로 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타냈다. SP가 적용된 코팅유리가 가장 우수한 투명성을 보이고 있고, GB-35, GB-30 순으로 투명성이 떨어지는 것으로 나타나 앞서 보인 정량적인 광 투과율 측정 결과와 일치함을 알 수 있다.

중공구의 종류 및 함량이 코팅유리의 단열 특성에 미치는 영향을 조사하고자 코팅 층의 두께를 약 100 μm 로 조절한 코팅유리에 대하여 열전도도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 순수 유리 기지재의 열전도도는 895 mW/m.K, 순수 아크릴레이트 수지로 코팅된 유리는 785 mW/m.K로 측정되어 유기 고분자 수지 코팅에 의해서 유리의 열전도도는 약 12.3% 감소한 것으로 나타났으며, 아크릴레이트/중공구 복합물로 코팅된 유리의 열전도도는 중공구 함량이 20 vol% 까지 뚜렷하게 감소함으로써 단열 성능이 현저하게 향상된 결과를 보였다. 특히, 20 vol%의 실리카 중공구 SP가 함유된 경우 181 mW/m.K로 측정되어 순수 유리 기지재보다 약 80%의 뚜렷한 감소를 보였으며, GB-35와 GB-30의 경우에도 각각 60 및 67% 감소되었다. SP 중공구를 사용한 경우 가장 우수한 단열 특성을 보였는데, 이는 SP 중공구가 본 실험에서 사용된 중공구 중에서 기공

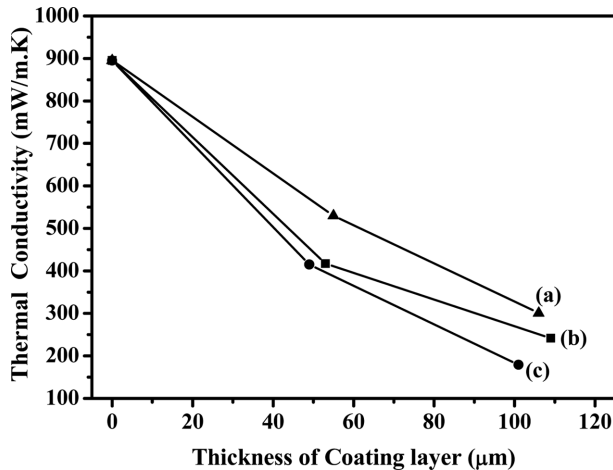


Fig. 9. Thermal conductivities of coated glasses as a function of thickness of coating layer for different hollow micro-spheres of (a) GB-35, (b) GB-30, (c) SP.

율은 가장 낮지만 벽 두께가 두꺼워 복합물 혼합 공정 중 발생한 전단 응력에 의해 파괴되는 정도가 다른 유리 중공구(GB-30, GM-35)에 비해 낮아 원형을 유지하게 되고 또한 입자 크기가 작아 상대적으로 더 밀집한 적층구조를 형성했기 때문이라고 추정된다. 그러나 20 vol% 이상으로 중공구를 과량 첨가하였을 경우에는 단열 성능이 소폭 증가한 것으로 나타났다.

코팅 층 두께가 코팅유리의 단열 특성에 미치는 영향을 조사하고자 40 vol%의 중공구를 함유한 복합물로 코팅된 유리에 대하여 코팅 두께를 약 50, 100 μm로 각각 조절한 후 열전도도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 코팅유리의 열전도도는 코팅 두께가 50 μm에서 100 μm로 증가함에 따라 20~35% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과를 보이는 이유는 매트릭스 영역에서의 중공구 분포 구조에 의해 설명될 수 있다. Fig. 7에서 보듯이 코팅 두께가 50 μm인 경우 중공구가 단일 층 구조를 형성하고 있고, 100 μm인 경우는 이중의 적층 구조를 형성하고 있다. 즉, 중공구가 적층 구조를 형성하면 매트릭스 내에서 기공 부피가 증가하게 되어 결국 복합물의 유효 열전도도의 감소를 초래한 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기 바인더 수지로 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트 수지와 무기 단열소재인 유리 및 실리카 중공구를 사용하여 유/무기 복합 코팅 물질을 제조하였으며, 이를 유리 기지재 표면에 코팅하고 단열성을 비롯한 제반 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 아크릴레이트/중공구 복합 코팅막 내의 마이크로 중공구 입자는 전체 매트릭스 영역에서 균일하게 분산되었으며, 수지와 밀도 차로 인하여 표면 영역에 주로 분포된 단일 또는 이중의 적층 구조를 보이는 것으로 관찰되었다.

(2) 다관능기의 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 반응성 아크릴레이트 모노머로 구성된 자외선 경화 수지 조성물에 무기 중공구를 최대 40 vol% 까지 첨가하여 제조된 복합물 코팅유리의 경우에도 우

수한 접착성(5B) 및 표면경도(4H)를 나타냈다.

(3) 실리카 중공구 SP를 함유한 복합물 코팅유리는 광 투과율이 80% 정도로 가장 우수한 투명성을 보였으며, 반면에 유리 중공구 GB-30을 함유한 복합물 코팅유리의 경우에는 충전 입자의 조밀한 분산 구조로 인하여 가장 낮은 광 투과율(55%)을 나타냈다.

(4) 실리카 중공구 SP를 20 vol% 함유한 복합물 코팅유리의 열전도도는 181 mW/m.K로서 순수 유리 기지재에 비해 80% 정도 향상된 단열 성능을 나타냈으며, 유리 중공구 GB-35 및 GB-30을 첨가한 경우에도 단열성이 각각 60, 67% 정도 향상되었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 청정기반산업원천기술개발사업(과제번호: 10034047)에 의한 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Lee, S. S., "A Study on the Strength and Flowing Properties of Cementless Type Eco-friendly Inorganic Composites by using Alkali Accelerator," *J. AIK*, **26**(5), 67-74(2010).
- Jang, C. Y., Ahn, B. L., Kim, C. H., Kim, J. S. and Lee, S. J., "A Comparison of Thermal Performance of Double Low-E Glazing Window according to Various Material," *J. KSES*, **3**(1), 133-137(2011).
- Park, S. H., Lee, K. S. and Reddy, A. S., "Low Emissivity Ag/Si/glass Thin Films Deposited by Sputtering," *Solid state Sci.*, **13**, 1984-1988(2011).
- Kim, G. S. and Hyun, S. H., "Synthesis of Window Glazing Coated with Silica Aerogel Films via Ambient Drying," *J. Non-Cryst. Solids*, **320**, 125-132(2003).
- Jensen, K. I., Schultz, J. M. and Kristiansen, F. H., "Development of Windows based on Highly Insulating Aerogel Glazings," *J. Non-Cryst. Solids*, **350**, 351-357(2004).
- Kim, H. S., Jeong, S. K. and Jeong, S. H., "Experimental Research about Thermal Insulation Performance of Various Powder Insulation Methods," *Supercond. Uctivity and Cryogenics*, **12**(3), 49-54(2010).
- Fesmire, J. E. and Augustynowicz, S. D., "Thermal Performance Testing of Glass Microspheres under Cryogenic Vacuum Conditions," *Adv. Cryog. Eng.*, **49**, 612-618(2004).
- Allen, M. S., Baumgartner, R. G., Fesmire, J. E. and Augustynowicz, S. D., "Advances in Microsphere Insulation Systems," *Adv. Cryog. Eng.*, **49**, 619-626(2004).
- Baumgartner, R. G., Myers, E. A., Fesmire, J. E., Morris, D. L. and Sokalski, E. R., "Demonstration of Microsphere Insulation in Cryogenic Vessels," *Adv. Cryog. Eng.*, **51**, 1351-1358(2006).
- Han, L., Gao, C., Wu, X., Chen, Q., Shu, P., Ding, Z. and Che, S., "Anionic Surfactants Templating Route for Synthesizing Silica Hollow Spheres with Different Shell Porosity," *Solid State Sci.*, **13**, 721-728(2011).
- Tagliavia, G., Porfiri, M. and Gupta, N., "Analysis of Flexural Properties of Hollow-Particle Filled Composites," *Compos. Pt. B*, **41**(1), 86-93(2010).
- Xu, N., Dai, J., Tian, J., Ao, X., Shi, L., Huang, X. and Zhu, Z.,

- "Synthesis of Hollow Glass-Ceramics Microspheres via Template Method," *Mater. Res. Bull.*, **46**(1), 92-97(2011).
13. Xu, N., Dai, J., Zhu, Z., Huang, X. and Wu, P., "Synthesis and Characterization of Hollow Glass-Ceramics Microspheres," *Ceram. Int.*, **37**(7), 2663-2667(2011).
14. Marcadon, V., "Mechanical Modelling of the Creep Behaviour of Hollow-Sphere Structures," *Comput. Mater. Sci.*, **50**, 3005-3015(2011).
15. Kim, S. W., "Characterization of UV Curable Hybrid Hard Coating Materials Prepared by Sol-Gel Method," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(1), 298-303(2011).
16. Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coating Films Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONG-HAK)*, **49**(3), 277-284 (2011).