

17CTAP
-C1148
61

전기방사를
활용한
다공질
무기
섬유의
합성
및
0.9
이상의
흡음계수를
갖는
소재의
개발

최
종
보
고
서

2018.
09.06

국
토
교
통
과
학
기
술
진
흥
원

Infrastructure R&D Report

보안 과제(), 일반 과제(O) / 공개(O), 비공개()
국토교통기술촉진연구사업 제2차 연도 최종 보고서

R&D /
17CTAP-C114861

발간등록번호

11-1613000-001564-01

전기방사를 활용한 다공질 무기 섬유의 합성 및 0.9 이상의 흡음계수를 갖는 소재의 개발

최종보고서

2018.09.06.

주관연구기관 / 한국산업기술대학교 산학협력단

국토교통부

(전문기관) 국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원 귀하

‘전기방사를 활용한 다공질 무기섬유의 합성 및 0.9 이상의 흡음계수를 갖는 소재의 개발’(연구개발
기간 : 2016.06.24 ~ 2018.06.23) 과제의 최종보고서 7부를 제출합니다.

2018.07.20.

주관연구기관명 : 한국산업기술대학교 산학협력단 (대표자) 조진기



주관연구기관책임자: 조영상

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	17CTAP-C11486 1-02	해당 단계 연구 기간	2016.06.24 ~ 2018.06.23	단계구분	(해당단계) / (총단계)
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명	창의도전 과제			
연구과제명	대과제명	전기방사를 활용한 다공질 무기섬유의 합성 및 0.9 이상의 흡음계수를 갖는 소재의 개발			
	세부과제명	전기방사를 활용한 다공질 무기섬유의 합성 및 0.9 이상의 흡음계수를 갖는 소재의 개발			
연구책임자	조영상	해당단계 참여 연구원 수	총: 명 내부: 명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부: 100,000 천원 기업: 천원 정부 외: 천원 계: 100,000 천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 명 내부: 명 외부: 명	총 연구개 발비	정부: 100,000 천원 기업: 천원 정부 외: 천원 계: 100,000 천원
연구기관명 및 소속 부서명	한국산업기술대학교 산학협력단			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	
요약				보고서 면수	
- 콜로이드 자기조립법 및 전기 방사 기술에 의해 기공도가 높은 다공질 세라믹 재료의 미세 섬유를 합성함 - 다공질 미세 섬유를 흡음재로 활용하여 높은 흡음 특성을 갖음을 임피던스 튜브 방식에 의해 측정함 - 다공질 미세 섬유의 열전도도를 laser flash 분석 방식에 의해 측정하여 0.007 W/mK의 극히 낮은 열전도도를 구현하였음 - 실리카, 타이타니아 등 세라믹 재료의 다공질 미세 섬유를 합성하여 기존의 고분자계 발포 수지에 비하여 고온에 적용할 수 있는 내열성을 확보함 - 높은 기공도를 갖는 다공성 미세 섬유의 합성을 위하여 고분자 성분과 무기질 전구체(inorganic precursor)의 혼합 용액에 고전압을 인가하여 전기적으로 방사하는 공정을 개발함 - 극미세 섬유에 다공성을 부여하기 위하여 고분자 라텍스 입자를 주형 물질로 활용하고 미세 구조 조절을 통해 비표면적과 기공도를 제어함 - 전구체 물질을 포함하는 용액을 연속적으로 방사하는 시스템을 다중 노즐(multi-nozzle)의 형태로 구현하여 양산화를 위한 기반을 구축함 - 회전 드럼 방식에 의하여 연속식으로 전기 방사에 의해 다공질 미세 섬유를 합성할 수 있는 기반 기술을 마련함					

4. 국문 요약문

연구의 목적 및 내용	본 연구의 최종 목표는 전기 방사 기술에 의해 기공도가 높은 세라믹 재료의 미세 섬유를 합성하고, 이를 중간층으로 활용하여 흡음 소재에 응용할 수 있는 기술을 개발하며, 고온에 적용할 수 있는 내열성을 확보하는 것이다. 연구 목표를 보다 세분화하면 다음과 같다. 높은 기공도를 갖는 다공성 미세 섬유의 합성을 위하여 고분자 성분과 무기질 전구체(inorganic precursor)의 혼합 용액에 고전압을 인가하여 전기적으로 방사하는 공정을 개발하였다. 극미세 섬유에 다공성을 부여하기 위하여 고분자 라텍스 입자를 주형 물질로 활용하고 미세 구조 조절을 통해 비표면적과 기공도를 제어하는 것을 목표로 하였다. 아울러 전구체 물질을 포함하는 용액을 연속적으로 방사하는 시스템을 다중 노즐(multi-nozzle)의 형태로 구현하여 양산화를 위한 기반을 구축하였다. 또한 다공성 미세 섬유를 충전재로 활용하여 소음을 흡수할 수 있는 흡음재의 제조 기술을 개발하였다.				
연구개발성과	- 본 연구의 최종 성과물은 전기 방사에 의해 제조된 다공성 무기질 나노 섬유로써, 건축용 흡음재의 원료로 활용될 수 있다. 즉, 실내 칸막이 또는 실내 흡음벽의 제조를 위한 원료 물질로써 활용 가능한 다공질 나노 섬유를 개발하였다. - 아울러 흡음재로 응용이 가능한 다공질 나노 섬유를 연속적인 공정으로 합성할 수 있는 전기 방사 시스템 역시 본 연구 개발의 성과물에 해당한다고 할 수 있다. 특히 단일 노즐이 아닌 다중 노즐 방식에 의하여 전기 방사량을 증진시킬 수 있는 다중 토출 방식이 결합된 전기 방사 시스템을 구축하였다. - 흡음 소재와 같은 성과물과 더불어 다공질 무기 섬유를 제조하기 위한 전기 방사 시스템을 확보하였으며, 다중 노즐을 활용한 양산성 있는 전기 방사 기술의 확보 역시 달성되었다. 아울러 흡음 소재의 적층층을 제조하기 위하여 유리한 기술로, 회전 드럼이나 실린더를 활용한 전기 방사를 통해 흡음층을 용이하게 얻을 수 있는 공정을 개발하였다.				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	- 활용 계획: 본 연구의 다공질 나노 섬유는 층간 소음을 방지할 수 있는 건축용 흡음재 뿐 아니라 자동차의 진동 및 소음 제거용 소재 등 교통 수단의 저주파 소음을 흡수하여 안전한 주행감을 부여할 수 있는 부품 소재로도 활용될 수 있을 것이다. 또한 다공질 나노 섬유는 항공기 등 고가 교통 수단을 운행할 때 흡음 소재로 응용이 가능하므로, 건축 및 교통 수단에 모두 적용이 가능한 기반 소재일 것으로 예상된다. 아울러 본 연구를 통해 개발한 세라믹 재료의 높은 기공도를 갖는 미세 섬유의 제조 기술은 다공성을 활용한 단열 재료, 화학 반응 및 흡착, 약물 방출, 촉매 등 물질 전달 현상이 수반되는 다양한 분야에 사용될 수 있는 공통 기반 기술이기 때문에, 개발된 신기술은 타산업에도 광범위하게 적용이 가능할 것으로 기대된다. - 경제적 기대 효과: 본 연구의 나노 섬유가 흡음용 건축 소재로 활용될 경우 예상되는 경제적 시장 규모는 국내의 경우 1조 7천억원 수준인 것으로 파악되고 있으며, 중국 및 동남아 시장까지 고려할 경우 더욱 확대되리라 예상된다. 세계 실내 흡음 패널의 시장 규모는 2010년 33억 달러에서 연평균 4.7 % 성장되리라 예상되므로, 경제적 기대 효과가 크다고 판단된다. 아울러 러시아 등 건설 재료의 수요가 꾸준히 증대되고 있는 시장에서 본 제안서의 나노 섬유를 활용한 흡음 소재의 판로가 개척될 경우 고용 창출 등 기여 효과가 늘 것으로 예상된다. - 기술적 기대 효과: 본 연구를 통해 흡음 및 단열 기술 등과 관련된 국내 소재 및 나노 기술의 수준을 향상시킬 수 있는 계기가 마련될 것으로 판단되며, 관련 기술의 지적 재산권 및 SCI(E) 논문 발표 등 학술적 성과 역시 다수 확보되리라 예상된다. 좀 더 구체적으로는, 고내열성 나노 섬유의 합성 기술 확보를 통해 흡음재 뿐 아니라 단열 소재 관련 기술의 향상이 기대되며, 다중 노즐 시스템 및 회전 드럼 등과 결합된 신개념의 전기 방사 시스템이 흡음 소재 제조용으로 활용될 수 있는 기회를 제공할 수 있으리라 예상된다. 또한, 자동차의 연비 개선에 따른 저중량 흡음재 수요에 부응할 수 있는 보다 가볍고 흡음 특성이 우수한 나노 소재의 개발이 기술적으로 구현되리라 예상된다. - 사회적 기대 효과: 본 연구의 기술이 성공적으로 구현될 경우 건축물의 층간 소음 등 사회적 문제를 해소할 수 있는 흡음 소재의 개발이 가능해지리라 기대된다.				
핵심어 (5개 이내)	전기방사	무기섬유	다공체	흡음재	나노 아키텍처링

< SUMMARY >

Purpose & Contents	The final purposes of this research are the development of synthesis technology of inorganic porous nano-fibers with high porosity by electro-spinning and the application of the nano-fibers to sound absorbers with high-temperature resistance. The detailed research purposes can be explained with the following concepts. The electro-spinning process will be developed by the preparation of the polymeric solutions and inorganic precursors as mixed feeds, followed by the application of high voltage for the formation of fibrous materials. To create the air cavities or macropores in the nano-fibers, polymeric templates such as latex beads will be introduced in the feed solution to control the micro-structures of the resulting fibers with large specific surface area and high porosity. Besides single nozzle process, multiple nozzle system will be developed for the continuous production of the porous nano-fibers to prepare the industrial production of the nanofibers and sound absorbers in the future. By using the inorganic porous nano-fibers as packed layer, the sound absorber will be developed for the absorption of sound energy.				
Results	– In the first year, the nano-fibers with high aspect ratio will be prepared using the liquid precursor of silica and polymeric templates of latex beads or block copolymers by electro-spinning process. Successive heat treatment such as calcination can be performed for the removal of the organic templates to create the pores in the inorganic nano-fibers. The thickness and the porosity of the nano-fibers will be controlled by adjusting the electro-spinning conditions and the size of the polymeric templates, respectively. The continuous production of the fibrous materials will be carried out during the electro-spinning process, and the raw materials such as sodium silicate will be developed for the economic production of the nano-fibers. – In the second year, multiple nozzle system will be developed for the fabrication of the inorganic nano-fibers with sufficient quantities during the electro-spinning process. The rotating drum system will be also developed for the coating of the porous nano-fibers on curved surfaces during the electro-spinning for the application as sound absorbing materials. The sound absorption coefficient of the porous nano-fibers will be measured to assess the sound-absorbing characteristic of the nano-fibers.				
Expected Contribution	– The final development result of this research will be the porous inorganic fiber materials fabricated by electro-spinning, which can be used as the raw materials for the sound absorbers. The raw material for sound absorber in this study can be used for indoor partitions or sound-absorbing walls. – Besides the fibrous materials, the electro-spinning system for nano-fiber production can be constructed through this research, and the multiple-nozzle systems can be also prepared as development result. Additionally, rotating drum or cylinder will be also prepared for the layer formation of inorganic nano-fibers for sound absorbing layers. – Economic contribution: The sound-absorbing materials developed in this study can be used as construction materials, and the related market scale in Korea is expected as 1.4 billion dollar including the thermal insulating materials. The growing market will be also expected for China and Southeast Asian Countries. The worldwide market of indoor sound absorbing materials is forecasted as 33 billion dollars and the increasing rate will be 4.7 %. – Technical contribution: The technical level of materials science and nanotechnology related with the sound-absorbing or thermal insulators will be upgraded after the successful end of this research. The academic results such as the patents and journal papers will be also expected relating to electro-spinning technique.				
Keywords	Electro-spinning	Inorganic Fiber	Porous Materials	Sound Absorbing Materials	Nano -architecturing

< CONTENTS >

1. Introduction to the Research Project	7
2. The status of the Related Technological Developments	15
3. The Research Results and Outcomes	20
4. The Final Achievements and Contributions of the Research Purposes	56
5. The Application Plans of the Research Results	59
6. The Scientific Informations from Overseas Collected during Research	62
7. The Security Level of the Research Outcomes	66
8. The Research Equipments Registered in NTIS	67
9. The implementation of the Laboratory Safety Action during Research	68
10. The Representative Research Outcomes	70
11. Et Cetra	72
12. References	

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	7
2. 국내외 기술 개발 현황	15
3. 연구 수행 내용 및 성과	20
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	56
5. 연구개발성과의 활용 계획	59
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	62
7. 연구개발성과의 보안등급	66
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	67
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	68
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	70
11. 기타 사항	72
12. 참고 문헌	76

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

○ 본 연구의 최종 목적

본 연구의 최종 목표는 다공질 미세 섬유 합성을 위하여 고분자 입자를 주형으로 활용한 콜로이드 주형법을 개발하고, 고내열성 무기질 섬유로부터 주형 물질들을 제거한 뒤, 높은 기공도를 갖는 공기층을 나노 섬유 내부에 형성시켜 흡음 특성을 더욱 개선하여 흡음재로 응용하는 것이다. 즉, 전기 방사 기술에 의해 기공도가 높은 세라믹 재료의 미세 섬유를 합성하고, 이를 충전 물질로 활용하여 흡음 소재에 응용할 수 있는 기술을 개발하며, 고온에 적용할 수 있는 내열성을 확보하는 것이다.

-
- 극미세 섬유에 다공성을 부여하기 위하여 주형물질로 활용할 수 있는 고분자 라텍스 입자를 유화 중합 및 분산 중합 방식으로 합성한다.
 - 높은 기공도를 갖는 다공성 미세 섬유의 합성을 위하여 고분자 성분과 무기질 전구체(inorganic precursor)의 혼합 용액에 고전압을 인가하여 전기적으로 방사하는 공정을 개발한다.
 - 흡음재 특성 평가: 다공질 미세 섬유가 중간층의 형태로 삽입된 흡음 소재의 흡음 계수(sound absorbing coefficient) 측정: 흡음 계수 0.9 이상
 - 전구체 물질을 포함하는 용액을 연속적으로 방사하는 시스템을 다중 노즐(multi-nozzle)의 형태로 구현하여 양산화를 위한 기반을 구축한다.
 - 다공성 미세 섬유를 충전재로 활용하여 소음을 흡수할 수 있는 흡음재의 제조 기술을 개발할 수 있도록 회전 실린더(rotating drum)에 나노 섬유를 방사하는 공정을 적용한다.
-

○ 흡음재의 원리 및 본 연구 개발의 개요

- 현재까지 개발된 흡음재의 형태로는 크게 (1) 다공형 흡음재, (2) 판 진동형 흡음재 및 (3) 공명형 흡음재 등 3 가지 형태로 분류할 수 있다. 다공질 흡음재의 경우 음파의 에너지가 다공체 내에서 열 에너지로 변환되어 소음도가 감소하는 현상을 활용한 것으로 다공질 폴리우레탄, 멜라민 수지, 발포 알루미늄 등을 들 수 있다. 판진동형 흡음재는 얇은 판의 진동에 의해 소음도를 감쇄시키는 원리로서, 목재의 다층판과 같은 형태를 들 수 있다. 또한 공명형 흡음재는 재료의 구멍에 포함된 공기가 공명 주파수 부근에서 진동하여 소음을 줄이는 원리로 연구되고 있다. 한편, 흡음재를 구성하는 성분 물질로는 목화솜과 같은 친환경 소재 뿐 아니라 내열성을 강조할 수 있는 질석 보드 및 세라믹 재질이 연구되고 있다. 기존의 난연성 세라믹 흡음재의 경우 고온에서 안정성이 우수하고 재활용이 가능한 장점을 보이지만, 중량이 무겁다는 한계를 보이므로, **본 연구에서는 무기 섬유를 다공체의 형태로 제조할 수 있는 전기 방사(electro-spinning) 기술을 확보하고, 이를 흡음 및 차음 소재에 활용할 수 있는 기반 기술을 구축하고자 하였다.**
 - 전기 방사 기술은 종횡비(aspect ratio)가 큰 1차원 나노 소재를 연속 공정으로 합성하기에 적합하며, 제조된 1차원 소재는 3차원의 망상 구조를 구성하고 있으므로 높은 기공도를 보유한 미세 구조를 예상할 수 있다. 이러한 구조체는 내부의 공기층에 의해 음파의 에너지가 흡수되므로, 흡음 특성 향상에 유리하며 기존의 고분자 뿐 아니라 무기 섬유와 같이 내열성이 우수한 재료로도 합성이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 다음 그림과 같이 내부에 다수의 기공을 포함하는 미세 섬유를 무기물의 형태로 합성하여 흡음 소재로 응용할 수 있는 전기 방사 기술을 개발하고자 하였다.
-

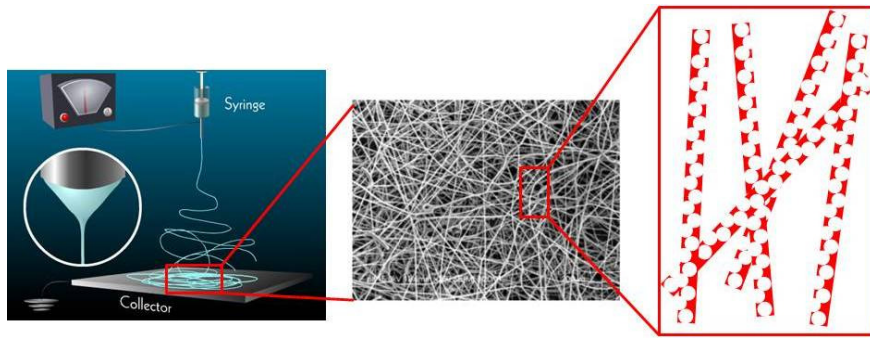


그림 1. 전기 방사 공정 및 이를 활용하여 제조된 나노 섬유의 망상 구조

2. 연구개발의 필요성

○ 흡음 소재의 필요성

- 아파트 등 주거용 건축물에서는 층간 소음으로 인하여 각종 사회적 문제들이 발생하고 있다. 또한 공업 및 교통 시설의 소음은 주변 환경에 지속적인 피해를 야기하므로, 건축 자재에 흡음 및 차음 특성을 부여할 필요가 있다. 현재는 폴리우레탄 등이 범용 흡음재로 활용되고 있으나, 고분자 계열의 흡음재는 화재 발생 시 취약하며 각종 유해 물질을 배출할 수 있다는 단점이 크다. 따라서 무기 계열의 흡음용 소재를 개발하여 내열 특성을 부여하는 기술의 개발이 주요 이슈로 떠오르고 있다.
- 한편, 건축물 외에 자동차 및 항공기 등의 교통 수단에는 기계적 진동과 관련된 소음이 발생하고 있으며, 탑승자의 승차감을 향상시키고 인체에 해로운 저주파 대역의 소음 등으로부터 보호하기 위하여 흡음 소재를 개발할 필요성이 대두되고 있다. 특히 고속 전철과 같이 운송 수단의 주행 속도가 빨라질수록 소음이 심해지므로, 기계공학적으로 엔진의 성능이 개선될 경우 흡음재의 성능 역시 함께 향상될 필요가 있다.
- 그밖에 도로 주변의 아파트 단지와 학교 등의 건물에서는 주행하는 차량의 이동 및 경적 등이 직접적으로 음파의 형태로 전달되므로, 거주자들을 소음으로부터 보호할 필요성이 대두된다. 아파트 자체의 건축 구조물 외에도 도로와 주거지를 분리하는 차단벽 역시 흡음 특성을 강화할 필요성이 있으므로 양산성이 가능한 효과적인 방식으로 높은 흡음 계수를 갖는 흡음 소재를 제조할 수 있는 기술의 개발이 시급히 요구된다.

○ 흡음재 관련 산업 동향 및 문제점

- 다음 그림은 국내 층간 소음 방지 관련 특허 출원 건수의 동향 및 비슷한 시기에 보고된 층간 소음 관련 민원 건수를 나타내고 있다. 건축물의 층간 소음을 줄이기 위한 기술의 특허 출원이 증가 추세에 있으나, 층간 소음에 의한 민원 역시 지속적으로 증가하는 양상을 보이므로, 흡음 소재와 관련된 기술적 성숙도를 높이는 방안이 꾸준히 연구 개발되어야 할 것으로 판단된다.

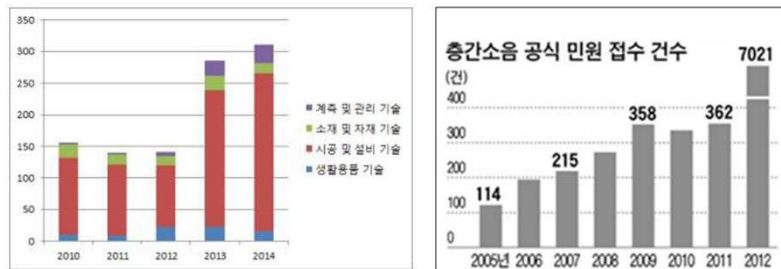


그림 2. 흡음 기술 관련 특허 출원 건수(좌) 및 층간 소음 관련 민원 접수 건수의 추이도(우)

- 흡음 재료는 건축 자재 뿐 아니라 자동차 등의 교통 수단에도 다양하게 적용되고 있다. 자동차의 각종 부품 및 내연 기관에서 발생하는 진동과 소음은 탑승감을 저하시킬 수 있으며, 저주파 대역의 진동 및 소음의 경우 운전자의 건강에도 악영향을 미칠 수 있다. 이 경우에도 건축용 흡음재와 유사한 다공형, 판진동형 및 공명형 흡음재가 연구되고 있으며, 본 제안서에서 목표로 하는 다공형 흡음재는 전주파수 대역에 적용할 수 있는 기술로 주목을 받고 있다. 기존에는 고분자 계열의 발포 재료와 글라스 울(glass wool) 등이 개발되었으며, 흡음 특성과 더불어 재활용의 가능 여부와 중량 등이 핵심 사항으로 고려되

고 있다.

- 본 연구에서는 **다공형 흡음재의 개발을 위하여 기존에 활용되던 발포 플라스틱에 비하여 내열성이 우수하며, 글라스 울에 비하여 더욱 높은 기공도의 미세구조를 갖는 다공질 나노 섬유를 합성하기 위하여 전기 방사 기술을 적용**하고자 하였다. 다양한 사회적/산업적 배경에 따른 흡음 소재 개발의 필요성에 부합하여 본 제안서에서 추진하고자 하는 방안은 다공질 미세 섬유를 전기 방사과 같은 연속 공정으로 제조하고 흡음재로 응용하는 연구이다. **본 연구의 전기 방사 방식은 중형비가 큰 나노 소재를 연속적으로 합성하기에 적합한 기술로써, 흡음 소재와 같은 건설 재료의 제조에 응용될 경우 국토교통 R&D 중 장기 전략 중 하나인 '3차원 나노소재 활용 고성능 건설자재 기술'이 잘 반영된 주제**라 할 수 있다.

3. 연구개발 범위

본 연구에서 중점으로 추진하고자 하는 다공성 미세 섬유의 물성에 대한 정량적인 목표는 다음과 같으며, 특히 흡음 계수 관련 목표치는 도전적으로 설정하였다.

- 다공성 무기질 섬유의 미세 구조 제어: 고분자 라텍스 입자를 주형 물질로 활용하여 미세 기공을 포함하는 다공질 미세 섬유의 합성 및 기공 구조와 비표면적 제어: 비표면적 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 기공 크기 $50 - 200 \text{ nm}$, 다공질 미세 섬유의 직경 1 마이크로미터 이하
 - 흡음재 특성 평가: 다공질 미세 섬유가 중간층의 형태로 삽입된 흡음 소재의 흡음 계수(sound absorbing coefficient) 측정: 평균 흡음 계수 0.9 이상
 - 단열특성에 대한 성과 지표: 본 연구에서 목표로 삼고 있는 다공질 나노 소재는 내부에 다수의 공기층을 함유하고 있으므로 흡음 특성 뿐 아니라 단열 특성 또한 매우 낮은 수치로 측정되리라 기대된다. 따라서 본 연구에서는 흡음 특성 외에 다공질 나노 섬유의 단열 특성을 측정하여 기존의 단열 소재와 비교하고자 하며, 이를 위하여 열전도도를 성과 지표에 추가하고자 한다. 즉, 본 계획서의 다공질 나노 섬유에 대한 열전도도의 성능치를 0.05 W/mK 이하로 설정하여 단열 특성을 가늠하고자 하였다.
- 본 연구의 다공질 미세 섬유를 합성하는 기술은 고분자 입자를 주형으로 활용하여 고내열성 무기질 섬유로부터 이를 제거한 뒤, 높은 기공도를 갖는 공기층을 나노 섬유 내부에 형성하여 흡음 특성을 더욱 개선하고 흡음재로 응용하는 기술이라 할 수 있다. 다공질 미세 섬유를 세라믹 재질로 제조할 경우 내열성의 보완과 성형이 용이해지는 장점 등을 기대할 수 있을 것이다.

구분	내용
최종 목표	전기 방사 기술에 의해 기공도가 높은 세라믹 재질의 미세 섬유를 합성하고, 이를 중간층으로 활용하여 흡음 소재에 응용할 수 있는 기술을 개발하며, 고온에 적용할 수 있는 내열성을 확보하는 것이다.
세부 목표	- 높은 기공도를 갖는 다공성 미세 섬유의 합성을 위하여 고분자 성분과 무기질 전구체 (inorganic precursor)의 혼합 용액에 고전압을 인가하여 전기적으로 방사하는 공정을 개발하고자 한다. - 극미세 섬유에 다공성을 부여하기 위하여 고분자 라텍스 입자를 주형 물질로 활용하고 미세 구조 조절을 통해 비표면적과 기공도를 제어하는 것을 목표로 한다. - 전구체 물질을 포함하는 용액을 연속적으로 방사하는 시스템을 다중 노즐(multi-nozzle)의 형태로 구현하여 양산화를 위한 기반을 구축하고자 한다. - 다공성 미세 섬유를 충전재로 활용하여 소음을 흡수할 수 있는 흡음재의 제조 기술을 개발할 수 있도록 회전 실린더(rotating drum)에 나노 섬유를 방사하는 공정을 적용하고자 한다.

- 실질적인 건축재료 분야: 본 계획서에서 개발하고자 하는 다공질 나노 섬유는 기존의 유리 섬유를 대체할 수 있는 소재로 활용이 가능하리라 예상되며, 보다 구체적으로는 glass felt와 같이 다공질 나노 섬유를 절단하여 층상의 매트 상태에서 성형할 경우 건축용 단열재, 산업용 방음재 등의 최종 제품에 활용이 가능하리라 예상된다. 세부적으로는, 기존의 그라스울 판넬과 같이 양쪽 판 사이에 삽입할 경우 높은 수준의 흡음 특성과 단열 성질을 기대할 수 있으리라 예상된다.

- 연구 목표의 기술적 난이도 및 도전성: 본 제안서의 연구 목표는 무기질 미세 섬유의 미세 구조를 제어

하여 그 내부에 다수의 기공이 포함된 다공성을 부여하고, 나노 섬유 3차원 망상 구조 및 나노 구조 자체의 다공성을 활용하여 음파의 에너지를 효율적으로 흡수할 수 있는 나노 구조를 확보하는 것이다. 일반적으로 미세 섬유는 그 굵기가 1 μm 이하의 작은 스케일이므로, 그 내부에 기공과 같은 추가적인 나노 구조를 형성하는 것은 난이도가 높은 어려운 기술에 해당된다고 할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 기술적 난이도를 전기 방사와 콜로이드 자기 조립 기술을 결합하여 극복하고자 하며, 우수한 특성의 흡음 계수를 갖는 미세 구조로 최적화하고자 하였다. 이러한 나노 소재를 흡음재로 실용화하기 위해서는 양산성이 필수적이므로, 본 연구에서는 multi-tip을 활용한 다중 토출 방식 및 회전 드럼을 활용한 흡음재의 적층 기술을 개발하고자 하였다. 이러한 방식으로 제조된 흡음층의 흡음 계수는 0.9 이상으로 도전적인 수치를 목표로 삼고 있다. 그라스울과 같은 기존의 무기계열 흡음재의 흡음 계수는 다음 측정 결과와 같이 1000 내지 4000 Hz의 주파수에서 0.8 수준의 수치에 머무르고 있으므로, 이러한 성능을 향상시키기 위하여 본 연구와 같이 기존의 패러다임을 탈피한 도전적인 연구 방법이 요구된다고 할 수 있다.

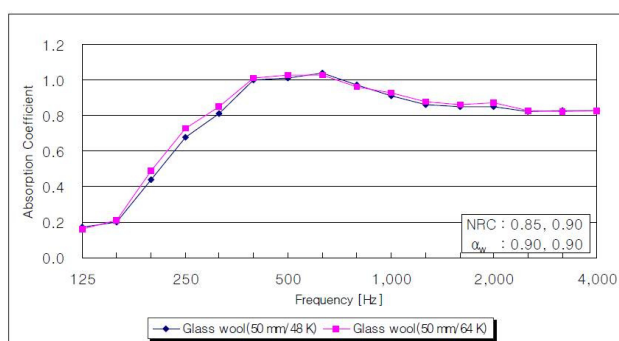


그림 3. 기존의 그라스울의 흡음 계수 측정 사례 (출처: ‘방음자재 효과 실태 조사’, 국립환경연구원)

- 최종 목표의 성격: 본 연구에서 제시하고 있는 최종 목표의 성격은 ‘시작품 개발’ 및 ‘공정 개발’에 해당한다고 할 수 있다. 즉, (1) 전기 방사 방식을 적용한 고기공도의 다공질 무기 섬유의 합성 공정을 개발하며, 이를 활용하여 (2) 낮은 흡음 계수의 고내열성 흡음 소재를 개발하는 것이 최종 목표의 성격에 해당한다. 본 연구에서는 개발된 공정을 활용하여 제조된 무기 충전층의 샘플을 제시하고, 흡음 특성을 파악하고자 한다.
- 최종 목표의 설정 근거

본 연구에서는 다공질 미세 섬유 소재를 전기 방사 기술에 의해 합성하여 이를 충전층의 형태로 제조한 뒤, 다공성 섬유에 포함된 공기의 흡음 특성을 활용한 흡음재 응용 기술을 확보하고자 한다. 특히 다공질 미세 섬유를 실리카 등의 세라믹 소재로 합성하여 단열재의 내열 특성을 확보할 수 있는 장점을 취하고자 한다. 다음 그림은 다공질 미세 섬유가 도포된 충전층에 입사된 음파가 기공 내의 진동 및 열의 형태로 흡수되어 소실되는 현상을 도식적으로 나타내고 있다.

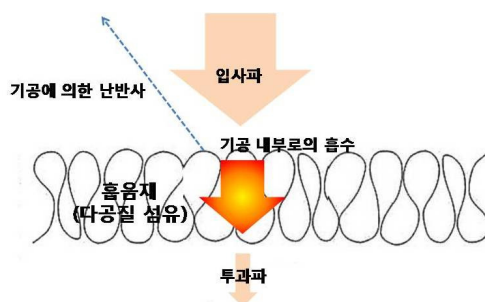


그림 4. 다공질 미세 섬유 충전층에 의한 흡음 특성의 부여 효과

- 흡음 계수(sound absorption coefficient)는 입사되는 음파의 에너지 대비 소재에 흡수되는 음파의 에너지의 비율로 다음과 같이 정의되며, 음파의 주파수에 의존하는 가변성을 보인다.

$$\alpha = \frac{\text{Absorbed Energy of Sound Wave}}{\text{Incident Energy of Sound Wave}}$$

폴리우레탄의 경우 최대 0.95의 흡음 계수를 갖지만 저주파수 대역에서는 더 작은 값을 갖으며, 내열 특성이 취약하므로 건축재료에 부적합할 수 있다. 흡음재에 입사된 음파는 재료를 구성하는 공기층 사이에서 진동하는 과정에서 마찰에 소산되거나 흡수되므로, 내부에 다수의 기공이 포함된 소재는 흡음 특성이 우수하다고 기대할 수 있다. 특히 본 연구에서 제조에 성공한 다공질 무기 섬유 표면은 수십 내지 수백 나노미터 크기의 거대 기공(macropore)이 외부에 개방된 상태로 존재하도록 조절할 계획이므로, 입사된 음파의 열적 소산에 의한 흡수가 용이한 미세 구조를 보일 것으로 예상된다.

- 다공질 미세 섬유에는 내부 뿐 아니라 섬유 사이의 빈 공간에 공기가 다량 함유된 소재를 목표로 삼고 있으므로, 평균 0.9 이상의 높은 흡음 특성을 기대할 수 있으리라 예상된다. 미세 섬유 형태의 천연 물로써 ‘인도대마(hemp)’를 들 수 있으며, 이러한 유기 소재는 500 내지 4000 Hz의 주파수 범위에서 0.8 이상의 흡음 계수를 갖는 것으로 알려져 있다. 본 제안서의 다공질 무기질 섬유 소재는 단순한 섬유 구조가 아닌 표면에 개방된 기공을 지니므로 이보다 우수한 흡음 특성 및 흡음 계수를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 아울러 천연 고분자와 달리 무기 소재 특유의 내열 특성을 기대할 수 있으므로, 건축용 자재로써 더욱 적합하다고 판단된다. 다음 그림은 본 제안서의 연구 목표를 크게 3 가지로 나누어서 간략히 표현한 그림이다.

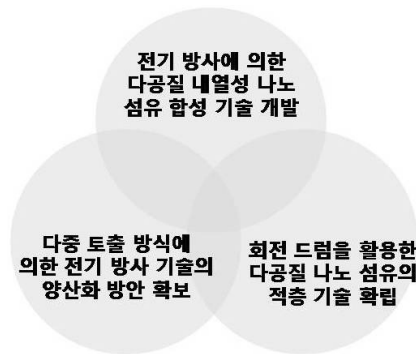


그림 5. 본 연구의 3 가지 주요 연구 내용

- 본 연구의 다공질 나노 섬유는 전극 소재, 촉매 등 다양한 산업에 파급 효과가 크지만, 국토교통 분야에서 중요한 비중을 차지하고 있는 난연성 단열재 및 흡음재로 활용하기 위한 연구를 목표로 하고 있다. 흡음계수의 측정을 위하여 충분한 양의 다공질 나노 섬유가 필요하므로, 연속식 제조 기술인 전기 방사 공정을 양산화할 수 있는 기반을 마련하고자 하며, 높은 흡음 계수를 기대할 수 있는 다공질 나노 섬유의 나노 구조를 최적화하고자 한다. 아울러 다공질 나노 섬유의 단열 특성을 성과 지표에 포함시켜 흡음 및 단열 특성이 우수한 건축 재료의 개발에 초점을 맞추어 연구를 진행하였다.

- 본 연구의 전기 방사의 원리는 Taylor 등에 의해 기존에 해석된 공정이지만, 다공질 흡음재의 개발을 위한 세라믹 나노 섬유의 개발에 활용된 사례가 없으므로, 기존 연구에서 발견할 수 없는 독창성을 보인다고 할 수 있다.

(1) 1차년도 연구 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(한국산업기술대학교 산학협력단): 1차년도에는 고분자 라텍스 입자와 같은 주형 물질을 전기 방사를 위한 전구체 용액에 첨가하여 극세사를 다공질 무기 섬유(porous inorganic fiber)의 형태로 합성하고, 이러한 소재의 높은 기공도를 활용하여 흡음 특성의 기능성을 부여하는 연구를 수행하고자 한다. 다공질 섬유는 기공도가 높은 장점이 있으므로 흡음 및 차음 용도의 활용이 기대되며, 고분자 및 각종 세라믹 등 재료의 선택이 다양화될 수 있다. 이러한 소재는 다공체로서의 넓은 비표면적의 효과를 함께 기대할 수 있으므로, 1차년도에는 전기 방사 기술에 의한 세라믹 섬유 제조를 위한 기반 기술 개발을 수행할 예정이다. 전기 방사 조건으로써 전구체 용액의 조성, 주형 물질의 크기, 팁과 수집판의 간격 등을 조절하고, 비표면적 및 기공도가 흡음 특성에 끼치는 영향을 연구하기 위한 준비 작업을 거쳐 기술적 완성도를 높일 예정이다.

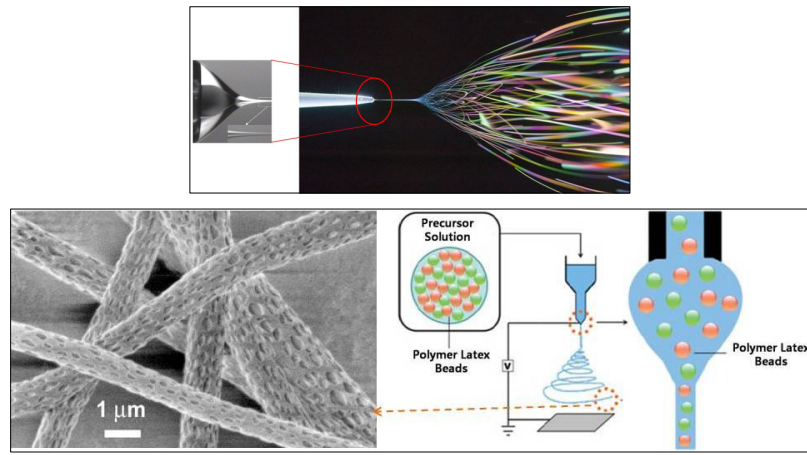


그림 6. 전기 방사 과정에서 jet의 토출 장면(상) 및 고분자 입자를 주형으로 합성된 다공질 나노 섬유 제조 과정(하)

일반적인 전기 방사 공정에서 제조되는 나노 섬유는 내부가 조밀하게 충전된 구조(dense structure)를 취하는 반면에, 본 제안서에서 계획하는 나노 섬유는 내부에 다수의 기공이 존재하는 다공질 구조를 의도하고 있다. 이러한 미세 구조는 내부에 다수의 기공이 존재하게 되어 음파 에너지의 소산(dissipation)에 유리한 흡음 소재로 작동할 것으로 기대된다. 이를 위하여 전기 방사를 위한 공급 용액에 고분자 라텍스 입자를 포함시킨 뒤, 방사 후 고온 소성을 거쳐 주형 물질만을 선택적으로 제거하여 다공질 미세 섬유를 제조하는 공정 조건을 확립하고자 한다. 1차년도에는 이러한 다공질 섬유를 합성하기 위한 방사 용액의 조성, 전기 방사 조건 등을 체계적으로 확보하여 흡음 소재를 제조하기 위한 원료 생산 공정을 확보하고자 한다.

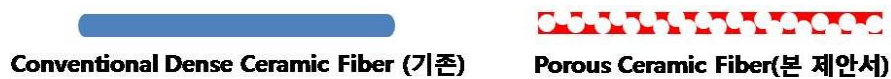


그림 7. 전기 방사에 의해 제조된 기존의 나노 섬유(상) 및 본 연구의 다공질 나노 섬유 구조(하)

다공질 미세 섬유의 3차원 망상 구조로 이루어진 흡음층을 구성하는 나노 섬유의 기공도 및 기공 크기, 섬유의 종횡비 등 미세 구조에 따른 흡음 특성을 측정하고, 최적의 흡음 계수가 얻어질 수 있는 다공질 섬유의 나노 구조를 선정하고자 한다. 특히, 흡음 특성에 미치는 다공질 나노 섬유의 기공 구조의 효과를 연구할 계획이다. 다공질 나노 섬유에 포함된 거대 기공은 외부에 노출된 open pore 또는 내부에 존재하는 closed pore로 나뉠 수 있으며, 이러한 미세 구조는 주형 물질로 활용되는 고분자 라텍스 입자의 표면 관능기(surface functional group)에 따라 제어가 가능할 것으로 예상된다. 다음 그림은 본 제안자의 사전 연구를 통해 다공질 실리카에 존재하는 기공을 close pore와 open pore의 형태로 제조한 샘플을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내고 있다. 세라믹 전구체의 함량도 이러한 구조의 형성에 미치는 주요 인자 중 하나로 파악되며, 음파는 공기에 의해 흡수되므로 다공질 미세 섬유에 포함된 기공은 외부에 노출된 open pore의 형태를 유도하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

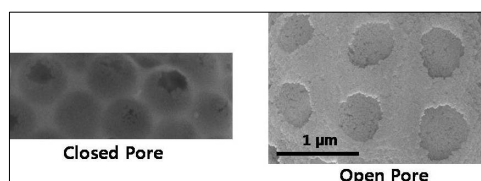


그림 8. 고분자 라텍스 입자를 주형으로 제조된 다공질 실리카의 기공 구조

: close pore(좌) 및 open pore(우)의 주사전자현미경 이미지

한편, 다공질 나노 섬유의 합성을 위하여 TEOS(tetraethylorthosilicate) 등 금속 알콕사이드 계통의

물질을 전구체 물질로 활용하는 방식은 원재료의 단가가 비교적 높다는 단점을 내포하고 있으므로, 본 제안서에서는 보다 경제적인 소재인 물유리(sodium silicate)를 전구체 물질로 활용하여 합성하는 방식을 취하고자 한다. 물유리는 sodium을 함유하고 있는 원료이므로, 이온교환 수지(ion exchange resin)를 활용하여 전구체 물질로부터 sodium ion을 제거할 필요가 있다. 본 제안서에서는 이를 위하여 이온 교환 수지(ion exchange resin) 칼럼을 설치한 뒤, 칼럼 내부에 이온교환 수지(Amberite® IR120 hydrogen form)를 충전하여 물유리를 정제 후, 세라믹 전구체 물질로 활용하고자 한다.

물유리는 점도가 비교적 높은 액상의 물질이므로, 이온교환 수지가 충전된 칼럼에 원활하게 통과시키기 위하여 증류수로 희석한 뒤, 칼럼에 통과시켜 sodium ion을 제거하는 방식을 취할 계획이다. 물유리의 정제 및 실리카 분말의 합성을 위한 공정 흐름도를 나타내고 있다. 희석된 물유리 수용액은 강알칼리성을 띠므로 황산을 첨가하여 중화시킨 뒤 전기 방사 용액의 전구체 물질로 활용하고자 한다. 다음 그림은 정제 시스템의 사진 및 공정 흐름도를 나타내고 있다.

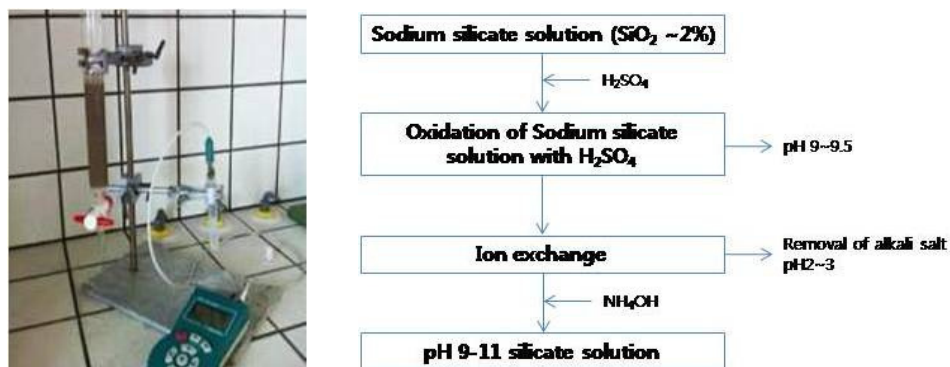


그림 9. 세라믹 전구체 정제를 위한 이온교환 수지의 이미지(좌)와 정제 과정의 흐름도(우)

한편, 본 연구에서는 나노 섬유의 내부에 수분이 침투하여 흡음 특성이 저하되는 현상을 방지하기 위하여 다공질 나노 섬유를 화학적으로 처리하여 표면 개질하고 발수 특성을 부여하는 자연 모사 기술을 개발하고자 한다. 즉, 접촉각이 150 도 이상인 초발수 특성을 부여하기 위하여 silane coupling agent와 같은 소재로 흡음재의 처리한 뒤, 연잉 효과를 유발하여 발수 처리하는 표면 처리 기술을 개발하고자 한다.

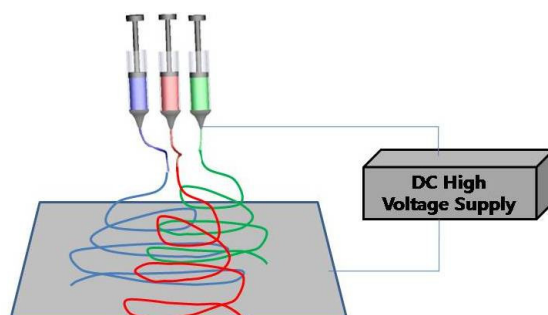


그림 10. Multi-tip을 활용한 다중 전기 방사 시스템

(3) 2차년도 개발 내용 및 범위

– 주관연구기관(한국산업기술대학교 산학협력단): 2차년도에는 다공질 무기 섬유를 합성하기 위한 전기 방사 공정의 양산성을 높이기 위하여 다중 토출 방식을 적용하는 연구를 수행하고자 한다. 단일 팁을 활용한 전기 방사에 비하여 크기 확대(scale-up)에 유리한 다중 팁이 적용된 토출 방식은 생화학적 센서와 같은 기존의 미세 유체 소자(micro-fluidic chip)에 구현된 바 있으나, 흡음재 등의 건축용 소재에 적용된 사례는 없는 것으로 파악된다. 이를 구현하기 위하여, 금속 재질의 다중 노즐을 제작할 필요가 있다. 또한, 다수의 다공질 무기 섬유가 균일한 미세 구조를 유지하면서 방사될 수 있는 조건의 확립이 중요하다. 본 제안서에서는 노즐 사이의 간격 및 전압의 세기, 방사 원료의 공급 속도 등 전기 방사에 미치는 최적 조건을 확립하여 나노 섬유의 생산량을 늘릴 수 있는 양산화의 기반을 마련

하고자 하였다.

아울러 전기 방사에 의해 제조된 다공질 미세 섬유를 균일한 두께로 기판에 도포하기 위하여, 다음 그림과 같이 유연 기판을 원통형 축에 부착하고 실린더의 회전에 의해 다공질 미세 섬유의 적층층이 균일하게 형성될 수 있는 공정 변수들을 확립하고자 한다. 회전 드럼의 회전 속도에 따라 다공질 나노 섬유의 도포층은 두께가 조절될 수 있으리라 기대되며, 이는 흡음 계수와 같은 흡음 특성에도 영향을 끼치리라 예상된다. 2차년도에는 평판형 collector 대신 회전 드럼 시스템을 구축하고, 전기 방사 설비와 결합하여 다공질 나노 섬유의 적층층을 효율적으로 제조할 수 있는 기반을 구축하고자 하였다.

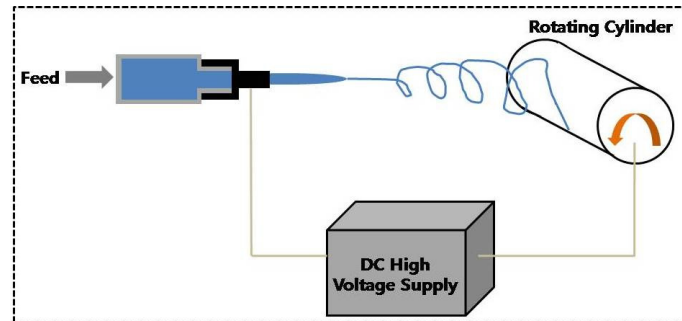


그림 11. 회전 드럼 및 전기 방사 시스템을 활용한 다공질 미세 섬유의 코팅 공정

다음 그림은 회전 기판에 도포된 다공질 미세 섬유를 활용하여 흡음판을 제조하는 공정을 도식적으로 나타낸 것이다. 회전 기판을 감싸도록 설치한 알루미늄 포일 위에는 다공질 미세 섬유가 전기 방사에 의해 도포되도록 처리하고, 이후 알루미늄 포일을 평판으로 펼치고 분리한 뒤, 다공질 미세 섬유의 코팅층을 떼어낼 수 있다. 이렇게 제조된 코팅층을 다층으로 적층한 뒤 흡음 특성 분석을 위한 흡음재 샘플을 제조할 수 있다. 아울러 2차년도에는 다공질 나노 섬유의 합성 재료를 실리카 뿐 아니라 타이타니아와 같은 금속 산화물 소재로 확장할 수 있는 기반을 마련하고자 하며, 이를 위하여 다양한 금속 산화물 전구체 용액의 활용 및 이에 따른 새로운 전기 방사 조건의 구축 등을 시도하고자 한다. 또한, 다공질 나노 섬유의 구성 재료 등에 따른 흡음 특성 변화를 연구하여 우수한 건축용 흡음재를 확보할 수 있는 기반을 마련하고자 하였다.

제2장. 국내외 기술 개발 현황

(1) 흡음 소재의 개념

실내의 음향 특성은 그 크기와 형태에 의해 결정되고, 벽의 내장 재료에 따라서도 결정된다. 어느 재료에 음파가 입사되면 그 에너지의 일부는 반사되어 공간으로 다시 되돌아오고 다른 부분은 재료의 내부로 침투된다. 침투된 음파의 일부는 내부에서 열에너지로 변환되고, 나머지는 재료의 뒤쪽으로 투과된다. 흡음재란 투과된 음파의 양을 최소화하기 위하여 재료의 내부에서 열에너지로 소실된 입사파의 강도를 극대화하는 것이다. 흡음재는 각각의 사용 목적에 맞는 실내 음장을 만들기 위해 흡음 특성을 알고 있는 재료를 사용하여 실내를 내장 처리되는 형태로 개발되고 있다.

흡음률은 같은 재료에서도 음파의 주파수에 따라서 다르고, 또 재료의 뒷면의 조건(재료 뒤쪽 벽의 유무, 그 벽의 특성, 재료와 벽 사이의 공기층의 유무, 공기 층의 두께 등), 재료의 설치 상태, 음파의 입사 상태 등에 따라서도 달라진다. 흡음률은 백분율로 나타내므로 완전 반사이면 흡음률은 0이고 완전 흡음이면 1이 되며, 측정 데이터는 주파수의 함수로 나타낸다.

흡음 재료 및 그것을 조합하여 만든 흡음 구조체를 그 흡음 기구의 면에서 보면, 다공질형 흡음재, 공명 구조형 흡음재, 판상 재료 흡음재로 분류된다. **다공질형 흡음재는 두께와 재료 뒤 면의 공기층에 따라서 다르지만, 일반적으로 중고음의 흡음률이 높고, 저음의 흡음률은 낮다. 그리고 공명 구조형 흡음재는 저음의 특정 주파수에서 약간의 흡음 효과가 있고, 판상형 흡음재는 저음을 흡음하는 효과가 있다.**

- 다공질형 흡음 재료

재료 속에 무수히 많은 미세한 구멍이나 가는 틈이 있고, 통기성이 있는 것으로서 정의되며, 글라스 울이나 록 울과 같은 광물 섬유, 면상 재료, 융단과 커튼 등의 직물 섬유 재료, 직물이나 광물 섬유를 적당하게 결합해서 만든 목모 시멘트 판이나 암면판 등을 예로 들 수 있다. 이러한 다공질 재료에 음이 입사되면 음파는 구멍이나 틈 속의 공기로 전달되어 재료의 내부로 침투된다. 이때 입사된 음파 에너지의 일부는 재료의 틈 속에서 공기의 점성 마찰에 의해 흡수된다. 또, 틈 속의 공기와 틈 벽과의 열전도에 따른 열 손실, 틈을 구성하는 작은 섬유, 골재 등의 진동에 따라서도 음의 감쇠는 증가된다.

이러한 재료의 흡음 특성은 재료의 두께, 재료의 통기성(재료 속에서의 공기 저항), 유공률, 틈의 형태와 배열, 재료 뒷면의 형태, 주파수 등에 따라 달라진다. 두꺼운 재료의 흡음 특성은 중고음역에서 비교적 큰 흡음률 특성을 가지고 있지만, 저음역에서 급격히 떨어진다. 이 경우 재료의 두께를 증가시키거나 재료 뒷면의 공기 층을 크게 하면 저음역의 흡음률이 증가된다.

설치하기 간단하여 가정에서 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 커튼도 다공질형 흡음재 중의 하나이다. 커튼은 고음역의 흡음률은 높지만, 저음은 흡수되지 않는다. 그러나 주름을 많이 잡아서 면적을 넓히고 벽으로부터 20cm 이상 떨어뜨려 설치하면 저음까지 흡음이 된다. 또한, 카펫은 두께에 따라서도 흡음률이 다르지만, 일반적으로 고음만 흡수하고, 흡음률은 낮다.

- 공명 구조형 흡음 재료

병이나 항아리와 같이 작은 구멍을 가진 공간의 공명을 이용한 것이 공명형 흡음재이다. 공명 주파수는 구멍 뒷면에 있는 공기층의 용적과 구멍 부분의 저항에 따라서 결정된다.

판과 벽의 간격이 넓어지면 저 주파수로 이동한다. 구멍이 비어 있는 판 뒷면에 글라스 울 등의 다공질 재료를 삽입하면, 공명 주파수를 중심으로 상당히 넓은 범위에서 흡음률을 크게 할 수 있다. 또, 판의 개구율을 크게 하면(30% 정도 이상) 뒷면의 다공질 재료의 흡음 특성에 가까워진다. 단단한 재료를 격자형으로 나열하거나 리플 구조의 것도 같은 흡음 특성을 가지고 있다.

구멍이 비어 있는 판 구조의 흡음 특성은 판의 두께, 구경과 간격, 판과 콘크리트 벽과의 거리, 판의 뒷면에 사용된 재료의 종류에 따라서 결정된다. 또한, 벽에 구멍을 뚫으면, 그것이 공명기가 되어 특정 주파수에 대해서 높은 흡음 효과를 갖게 된다. 공진에 의해서 공기가 격렬하게 진동할 때에 에너지가 손실되는 것이다. 그러나 이것은 주파수의 범위가 한정되어 있는 것이 특징이다. 그리고 벽 뒤에 공간을 만드는 방법도 있는데, 이는 벽면의 판 진동을 이용한 것이고, 뒷면에 손실이 생기게 하는 재료를 부착시킨다. 이것도 공진 주파수에서 흡음 효과가 있다.

- 판상 흡음 재료

벽과 간격을 두고 통기성이 없는 판(합판, 하드보드 등의 딱딱한 판)이나 합성 수지의 막을 설치하면, 입사된 음은 판이나 막을 진동시키고 그 내부 마찰에 의한 진동 에너지를 잃어 음이 흡수된다. 이 재료의 흡음 특성은 판의 질량, 장력 및 공기 층의 두께에 따라 결정되며, 고유 진동과 같은 주파수에서 공명 진동에 의해 음을 흡수하는 선택 흡수 특성을 나타낸다.

일반적으로 판상 재료는 그 뒤 쪽에 공기층이 있으면, 저음역의 흡음률이 커진다. 공기층을 크게 하면 흡음이 최대가 되는 주파수는 저음쪽으로 이동되지만, 크기에 따라서 공기층의 장력은 작아지고, 공명 주파수는 판 자체의 장력으로 결정된다. 판상 재료는 저음역의 흡음 재료로 사용되며, 흡음률은 30~50% 정도이다.

다음 표는 각종 흡음 재료의 흡음률을 나타낸다. 일반적으로 흡음률은 주파수에 따라서 달라지고, 설치 방법에 따라서도 달라진다.

표. 각종 흡음 재료의 흡음률

재료	주파수					
	125Hz	250Hz	500Hz	1kHz	2kHz	4kHz
콘크리트	0.010	0.010	0.020	0.020	0.020	0.030
블록	0.024	0.025	0.030	0.040	0.050	0.070
블록 위 플라스터	0.024	0.027	0.030	0.037	0.039	0.034
플라스터 보드	0.300	0.030	0.100	0.100	0.400	0.400
유리	0.030	0.030	0.030	0.030	0.020	0.020
합판(9mm)	0.110	0.110	0.120	0.120	0.100	0.100
음향패널	0.150	0.300	0.200	0.850	0.750	0.400
두꺼운 카펫	0.150	0.15	0.750	0.350	0.500	0.500
주름잡힌 커튼	0.200	0.2	0.350	0.500	0.800	0.800
유리 섬유	0.19	0.51	0.790	0.920	0.820	0.780
물 또는 얼음 표면	0.008	0.008	0.013	0.015	0.02	0.025
사람(좌석당)	0.62	0.7	0.79	0.81	0.82	0.83

- 흡음 구조에 따른 흡음 특성

흡음재는 부착 상태에 따라서 흡음률이 달라진다. 흡음재를 벽에서 띄우는 간격에 따라 흡음 효과가 변화되는데, 흡음재가 얇아도 벽으로부터 띄워서 설치하는 경우가 가장 흡음 효과가 크게 된다. 예를 들어, 벽에서 85cm 떨어뜨려 흡음재를 설치하면, 100Hz(파장은 3.4m이고, $\lambda/4$ 는 85cm)까지 흡음된다. 즉, 흡음할 수 있는 가장 낮은 주파수는 벽으로부터 $\lambda/4$ 에 해당하는 주파수이다. 저음을 흡음하기 위해서는 흡음재를 벽에서 띄어야 하므로 공간이 많이 줄어들게 된다.

(2) 흡음재 개발의 연구 동향: 흡음 특성을 갖는 다양한 재료가 시도되고 있으며, 기존의 유리 섬유를 사용한 흡음재의 성능을 더욱 향상시키고, 경량화를 위한 시도가 다양하게 이루어지고 있다. 특히, 자동차의 소음을 줄이기 위하여 섬유재가 흡음재·차음재로 이용되고 있는데, 부가가치가 높은 응용분야로 파악된다. 이러한 차량용 소음재의 경우에는 다공질 재료가 주목받고 있는데, 이는 재활용이 가능하고, 경량화, 흡음과 소음 성능이 우수한 장점을 갖기 때문이다. 향후, 고기능성 및 고부가가치 제품으로서의 흡음재 개발을 위한 개별 재료의 최적화, 제진의 최적화, 흡음·차음의 최적화를 동시에 만족할 수 있는 소재의 연구가 필요할 것으로 판단된다.

(3) 흡음 소재 관련 국내 특허 출원 동향

2017년 6월 기준으로 국내 특허출원 동향을 살펴보기 위해, 검색식으로 “무기 and 섬유 and 흡음”으로 검색한 결과, 공개 및 등록 특허 총 31건이 검색되었다. 검색된 특허들의 상위 출원인을 정리하면 다음 그림과 같다.

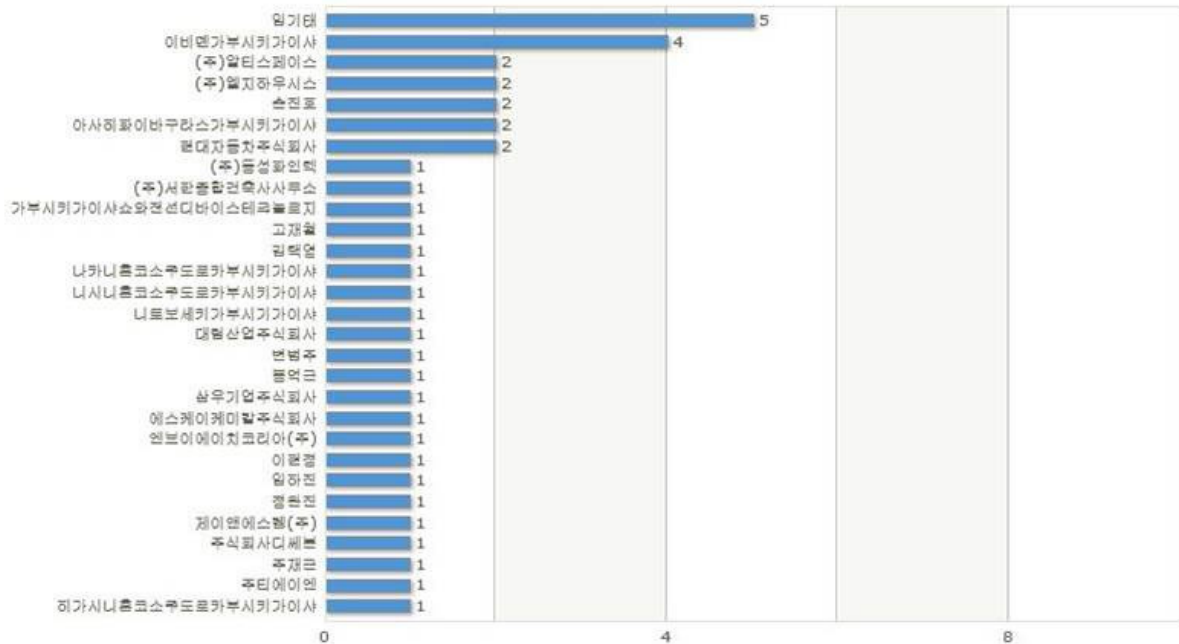


그림 12. 주요 상위 출원인 현황

이들의 현재 권리 상태(심사 진행 중, 등록 여부 등)를 확인하여 다음 그림과 같이 정리하였다.



그림 13. 권리별 분포 현황

무기 재료를 섬유와 함께 사용하여 흡음재 용도로 사용하는 국내 특허들은 그리 많은 편은 아니었으며, 이는 전통적으로 오랜 역사를 갖는 기술로, 해외에서 널리 연구되어 왔던 기술 분야이기 때문인 것으로 여겨진다. 따라서 기존의 종래 기술을 좀 더 구체화하여 차별화된 기술적 특징을 부각하여 특허출원을 진행하는 방향이 바람직할 것으로 판단된다.

(3) 대표 특허 검토 결과

- 등록특허 제10-140965호 “무기 섬유 단일 흡음재용 수성 바인더, 무기 섬유 단일 흡음재 및 무기 섬유 단일 흡음재의 제조 방법: 저온에서 가열 경화할 수 있고, 강고한 바인더 경화물이 얻어지는 무기 섬유 단일 흡음재용 수성 바인더, 및 그것을 사용한 무기 섬유 단일 흡음재 그리고 무기 섬유 단일 흡음재의 제조 방법에 관한 것으로, 산가가 350~850mg KOH/g의 아크릴계 수지와, 알칸올아민을 적어도 1종류 이상 함유하는 가교제의 합계 100질량부에 대하여, 무기산의 암모늄염을 5.5~10질량부 함유하고, 아크릴계 수지 중의 카르복실기의 몰수에 대하여, 가교제 중의 수산기와 아미노기와 이미노기와 함께 몰수가 몰비로 0.8~1.5이며, 염기성 화합물에 의해 pH가 5.0~8.0으로 조정된 수성 바인더를, 무기 섬유에 부여한 후, 180~220℃로 가열하여 무기 섬유 단일 흡음재를 제조.

[대표청구항]

(청구항 1) 산가가 350~850mgKOH/g의 아크릴계 수지와, 알칸올아민을 적어도 1종류 이상 함유하는 가교제와, 무기산의 암모늄염을 함유하는 무기 섬유 단열 흡음재용 수성 바인더로서, 상기 아크릴계 수지와 상기 가교제의 합계 100질량부에 대하여, 상기 무기산의 암모늄염을 5.5~10질량부 함유하고, 상기 아크릴계 수지 중의 카르복실기의 물수에 대하여, 상기 가교제 중의 수산기와 아미노기와 이미노기의 합계의 물수가 물비로 0.8~1.5이며, 염기성 화합물에 의해 pH가 5.0~8.0으로 조정되는 것을 특징으로 하는 무기 섬유 단열 흡음재용 수성 바인더.

- 등록특허 제10-1272551호 “자동차용 고성능 다층 흡음재 제조방법: 자동차의 엔진룸에서 발생하는 소음을 고성능으로 차단하기 위한 차량용 다층 흡음재의 제조방법에 관한 것으로, 레진 펠트, 무기섬유 및 발포 폼 중 선택된 2종 또는 그 이상이 적층되어 다층 구조로 구성된 흡음재 본층과, 상기 흡음재 본층의 일측 혹은 양측 겉면에 적층된 표면보호층으로 형성되는 것을 기술적 특징으로 하고 있음.

[대표청구항]

(청구항 12) 레진 펠트 수지, 무기섬유 수지 및 발포 폼 수지 중 선택된 2종 이상의 수지를 적층하여 2층 이상의 수지층을 형성하고, 이 수지층의 일측 또는 양측 겉면에 폴리에스테르계 수지를 적층하여 다층 구조의 흡음재 수지층을 형성하는 단계;

상기 흡음재 수지층을 열간 성형하는 단계;

상기 열간 성형을 완료한 다층 구조의 흡음재 수지층을 트리밍(trimming) 하는 단계;로 제조하고,

상기 흡음재 수지층을 트리밍하기 전에, 열간 성형을 완료한 흡음재 수지층을 냉간 성형하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차용 고성능 다층 흡음재의 제조방법.

(4) 정부출연연구소, 국내 대학에서의 흡음소재 연구 동향

흡음 소재와 관련된 국내 연구는 자동차의 엔진 등 부품에 적용할 수 있는 인슐레이션 후드나 창문에 적용할 수 있는 능동 소음 저감 장치 등이 개발되고 있다. 아울러 건축용으로 단열재의 기능을 겸비한 다공성 흡음재가 개발 중에 있으며, 미세 섬유 형태의 흡음재는 주로 고분자 재질이 개발 및 상용화되고 있다. 따라서 내열 특성이 우수한 다공질 무기 섬유 재질의 흡음재 개발이 요구되며, 흡음 계수와 같은 흡음 특성을 향상시키기 위한 방안이 필요하다.

- 건설기술연구원 등 국내 일부 연구 기관에서는 매우 높은 흡음 특성을 확보하지 못더라도, 폐지로부터 다공질 구조의 셀룰로오스(cellulose)를 제조할 수 있는 공정을 개발하고 흡음 특성을 파악하는 연구를 수행한 바 있다. 이러한 방식은 폐기물의 재자원화를 통해 기존 공정 대비 이산화탄소 배출을 줄일 수 있으며 환경 문제를 경감시킬 수 있다는 장점이 크므로 매우 가치 있는 기술 개발이라 할 수 있다. 하지만 셀룰로오스의 경우 내열 특성이 무기 재료에 비하여 떨어지므로, 본 제안서와 같은 전기 방사 공정에 의해 다공질 미세 섬유를 합성하여 흡음재로 응용하는 연구는 여전히 필요성이 크다고 할 수 있다.

- 한편, 표준연 등 국내 연구 기관에서는 소음 저감용 흡음 판넬을 연구하여 방음벽으로 응용하는 연구를 진행한 바 있다. 이러한 기술은 판넬에 형성된 구멍의 크기와 배치 및 간격에 따라 흡음 특성이 변하게 되는데, 높은 흡음 특성을 얻기 위한 흡음 판넬의 구조를 이론적 설계한 뒤, 이를 실험적으로 검증하는 형태의 연구가 진행된 바 있다.

- 일부 대학에서는 준설토를 활용한 모르타르를 제조하여 흡음 특성을 규명하는 연구를 수행한 바 있으며, 금속 와이어의 흡음 계수 측정법을 two capacity method를 적용하여 실험적으로 규명하는 등의 연구 개발을 기울이고 있다. 폐타이어에서 배출되는 금속 와이어를 재활용하여 흡음재로 활용하고자 하는 기술이 제안된 바 있으며, 자원 재활용의 측면에서 의미 있는 연구가 진행되는 상황이다.

- 최근 국내 일부 자동차 관련 대기업에서는 고분자 계열의 다공질 폼(porous foam)의 형태로 흡음재를 개발하는 연구를 진행하고 있으며, 일부 중견 기업에서는 다공체를 금속의 형태로 제조하는 연구를 수행하고 있다. 하지만 다공질 금속의 경우 고가의 단점 때문에 자동차의 배기 가스 저감용 촉매 등으로 주로 활용되고 있으며 아직까지 흡음재로 적용되는 사례는 국내에서 발견하기 어려운 상황이다. 한편, 국내의 (주)젠피스, (주)디에스엠씨 등과 같은 중소 기업에서는 벽천장용 흡음재를 생산 및 판매 중에 있으며, 그 형태로 미루어 인위적으로 기공들을 배열시킨 다공 흡음 패널 방식으로 예상된다. 하지만 중국의 Bostek과 같은 제조업체에서도 비슷한 방식의 제품을 더욱 낮은 가격으로 대한민국 시장에 판매 중인 것으로 확인되므로 가격 경쟁력 면에서는 신흥국들의 추격에 직면하고 있는 것으로 판단된다.

- 2000년대 이전에는 흡음 소재를 구현하기 위하여 플라스틱 폼 등 다공질 소재를 적용하는 기술이 주류를 이루었으나, 2000년 이후에는 극세사 등을 흡음 소재로 활용하는 국내 기업들이 출현하기 시작하

였다. 하지만 이러한 섬유유의 내부 구조에 다수의 기공을 확보하여 다공질 미세 섬유유의 형태로 제조하는 본 제안서의 기술은 아직까지 흡음 소재에 적용되어 개발된 사례가 없다.

- 초극세사 흡음재는 필터 등의 제조를 목적으로 MeltBlown 공법에 의해 미항공우주국(NASA)에서 40여년 전에 개발되었으며, 우주복 및 산소 필터에 최초로 활용되었다. 이러한 형태의 소재는 국내외적으로 흡음재로 활용하는 사례가 보고되고 있으나, 본 제안서와 같이 전기 방사에 의해 다공질 세라믹 미세 섬유유의 형태로 제조하는 기술은 아직까지 발견되지 않고 있다.
- 국내 흡음재 생산 기업 중 Armacell과 같은 업체에서는 섬유유에 기반하지 않은 다공질 소재를 생산 및 판매 중에 있으며, 단일 성능을 함께 강조한 제품을 선보이고 있다. 높은 흡음 성능을 얻기 위해서는 제품의 두께를 두껍게 증가시켜야 하는 단점이 있지만, 해외 수출까지 추진하는 노력을 기울이고 있다.

제3장. 연구 수행 내용 및 성과

○ 유화 중합을 활용한 100 nm 이하의 입도를 갖는 주형 물질의 합성:

본 연구에서는 세라믹 재료의 다공질 미세 섬유 합성을 위하여 콜로이드 주형법을 활용하는 방식을 개발하였다. 이를 위하여 고분자 라텍스 입자의 합성을 유화 중합 및 분산 중합 등 2 가지 방식으로 진행할 수 있었다. 우선 유화 중합 방식의 경우, 다공질 미세 섬유 내에 포함된 기공의 크기를 수백 나노미터 급으로 비교적 작은 크기의 거대 기공(macropore)의 형태로 형성시키기 위하여 유화 회분식 반응(batch reaction)으로 진행하였다. 중합 반응으로 제조된 고분자 입자의 입도 및 입도 분포는 본 연구진에 보유하고 있는 동적 광산란(dynamic light scattering)의 원리에 의해 작동되는 입도 분석기를 활용하였다.

다음 그림은 본 연구에서 유화 중합에 활용된 시약들의 분자 구조를 나타낸 것이다. 양이온성 개시제인 AIBA를 활용하여 단량체인 styrene의 유화 중합을 수행하였으며, 공단량체로 MTC를 활용하여 합성되는 고분자 입자의 표면의 양전하를 더욱 증대시킬 수 있도록 하였다. 아울러 가교제인 divinylbenzene(DVB)의 함량을 조절하여 입도를 제어하고자 하였다.

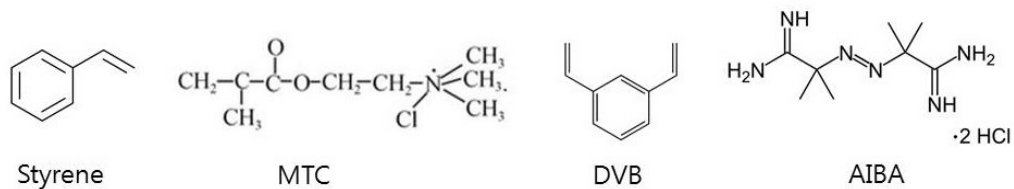
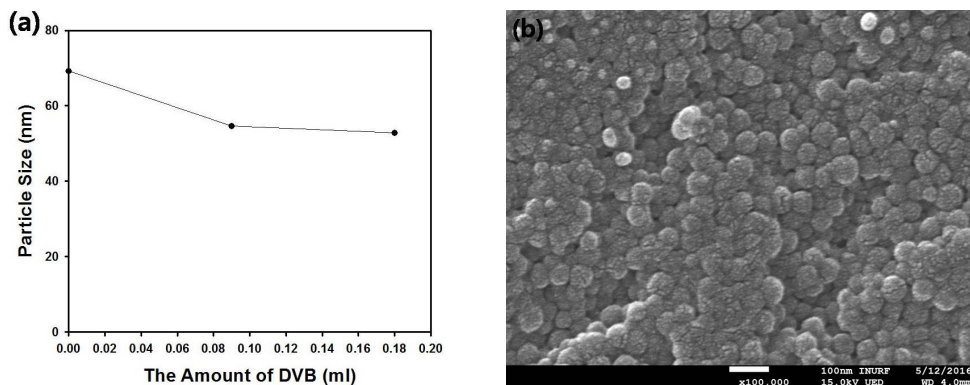


그림 14. 유화 중합에 활용된 시약들의 구조식

다음 그림은 styrene을 단량체로, MTC를 공단량체로, AIBA를 개시제로 활용하여 유화 중합을 진행한 결과 얻어진 고분자 입자의 입도 변화를 나타내고 있다. DVB를 가교제로 활용한 경우 그 함량에 따른 폴리스티렌 입자의 입도 변화를 다음 그림 (a)의 그래프에 나타내었다. DVB의 함량이 증가함에 따라 고분자 입자의 입도는 약 70 nm에서 50 nm 수준으로 감소함을 확인하였으며, 이는 가교제의 투입에 의해 폴리스티렌 입자의 수축이 진행되어 발생하는 현상으로 예상된다. 아울러 다음 그림의 (b) - (d)는 3 가지 실험 데이터에 대한 샘플의 SEM 이미지를 나타내고 있다. 입자의 형상은 대체적으로 구형에 가까우며, 수십 nm의 입경을 갖음을 SEM 이미지로부터 확인할 수 있다. 이러한 폴리스티렌 입자는 수십 nm 급의 크기를 갖으며, 전기 방사 과정에서 주형 물질로 활용될 경우 수십 nm 크기의 기공을 형성할 수 있을 것으로 기대된다.



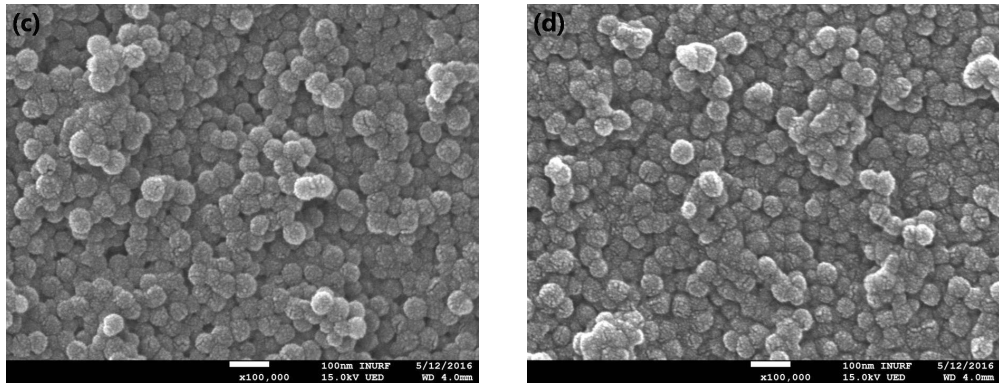


그림 15. (a) 유화 중합 과정 중 DVB의 함량에 따른 폴리스티렌 입자의 입도 변화 그래프. (b) - (d): 폴리스티렌 입자의 SEM 이미지.

○ Seeded growth 방식을 활용한 비구형상 주형 물질의 합성:

본 연구에서는 유화 중합 조건을 조절하여 수십 nm 급의 입도를 갖는 폴리스티렌 입자를 합성할 수 있었다. 아울러 유화 중합 방식에 의해 seed로 합성한 폴리스티렌 입자를 재성장시켜 비구형상의 폴리스티렌 입자로 합성하기 위한 연구를 시도하였다. 이러한 연구를 통해 합성된 폴리스티렌 입자는 그 형상이 구형이 아니므로, 구형 입자에 비하여 높은 충진율을 기대할 수 있을 것이며, 이러한 라텍스 분산액이 주형 물질로 활용되는 경우에는 기공도를 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 단량체로써 styrene과 divinylbenzene(DVB)을 활용하여 seed 입자를 합성하였다. 유화 중합의 반응물 중 단량체에서 DVB가 차지하는 부피 분율을 16.7 %로 하여 합성을 진행한 경우 다음 그림(a)의 SEM 이미지와 같은 고분자 라텍스 입자를 합성할 수 있었다. SEM 이미지로부터 추정된 seed 입자의 평균 입도는 약 160 nm였으며, 비교적 과량의 DVB를 투입하여 반응을 진행하였으므로 가교도(crosslinking density)는 높을 것으로 추정된다. Seed 입자의 합성은 가교제인 DVB와 단량체인 styrene 외에도 공단량체(comonomer)인 carboxylic acid를 활용하여 진행되었다. 다음 표는 seed 입자의 합성을 위한 조성을 정리한 것이다. Seed 입자의 합성을 위한 유화 중합의 개시제(initiator)는 KPS (potassium peroxodisulfate)를 활용하였다.

표. Seed 입자의 합성을 위한 조성

	KPS	Water	Styrene	DVB	Acrylic Acid
합량	0.196 g	393.75 ml	10.75 ml	2.15 ml	2.3625 g

한편, 다음 그림 (b)의 SEM 이미지는 seed 입자를 활용하여 추가적인 유화 중합을 시행(1차 성장)한 결과에 해당된다. 12.9 ml의 단량체를 seed 입자(그림 (a))에 투입하여 합성한 것으로, 평균 입도는 약 250 nm 수준으로 증가되었음을 확인할 수 있다. 그림 (a)와 (b)에 나타난 고분자 입자들은 모두 구형의 형상을 보임을 확인할 수 있으며, 단량체의 팽윤과 중합을 거쳐 얻어진 그림 (b)의 경우에도 비구형상의 고분자 입자는 형성되지 않음을 알 수 있다. 이는 그림(a)에 나타난 seed 입자의 크기가 비교적 작기 때문으로 추정된다. 다음 그림(c)는 그림(b)의 입자를 seed로 활용하여 성장시킨 고분자 입자의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 평균 입도는 약 416 nm로 증대되었으며, seeded growth를 2 차례 수행한 경우에도 입자의 형상은 구형으로 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 다음 표와 같이 2nd grown 입자의 형성을 위하여 12.9 ml의 단량체를 추가로 투입하여 유화 중합을 진행하였다.

표. Seeded growth를 위한 조성

	KPS	Water	Styrene	DVB	Seed Particles
1차 성장	0.196 g	305.75 ml	10.75 ml	2.15 ml	88 ml (Seed 입자)
2차 성장	0.196 g	305.75 ml	10.75 ml	2.15 ml	88 ml (1차 성장시킨 입자)

다음 그림(d)는 seed 입자와 성장시킨 입자들의 입도 변화를 나타낸 것이다. 입자의 평균 입도가 순차적으로 증대되고 있는 양상을 확인할 수 있다.

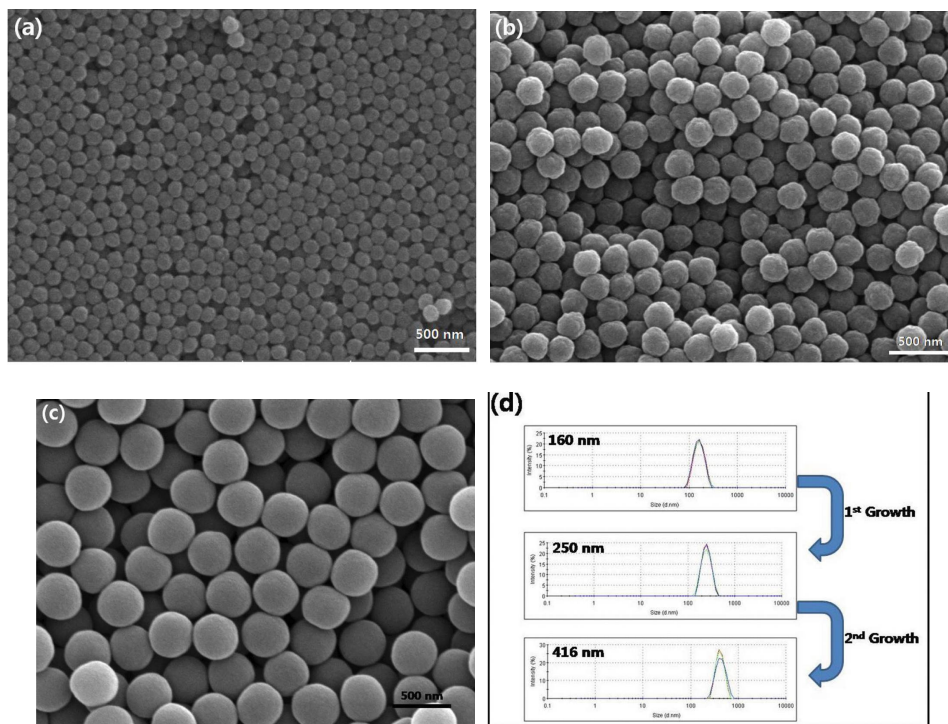


그림 16. (a) seed 입자의 SEM 이미지, (b) 1st grown 입자의 SEM 이미지, (c) 2nd grown 입자의 SEM 이미지, (d) seed 입자와 1st grown 입자, 2nd grown 입자의 입도 분포

앞의 그림에 나타난 고분자 입자들의 조성 및 관능기 등의 성분 분석은 FT-IR 스펙트럼을 통해 확인하였다. 다음 그림 (a)의 FT-IR 스펙트럼은 앞의 그림에 나타난 seed 입자 및 1차와 2차 성장을 거쳐 합성한 고분자 입자들에 대한 측정 결과이다. Seed 입자의 합성에 활용된 공단량체는 carboxylic acid였으므로, seed 입자의 표면에 존재하는 carboxylic acid에 기인하는 FT-IR 흡수 스펙트럼은 $1,704.9\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며, 카르보닐기의 stretching vibration에 기인하는 것으로 판단된다. 한편, $1,600.8\text{ cm}^{-1}$ 에서 측정된 흡수 스펙트럼의 피크는 벤젠 고리의 stretching vibration에 기인하는 것으로 판단된다.

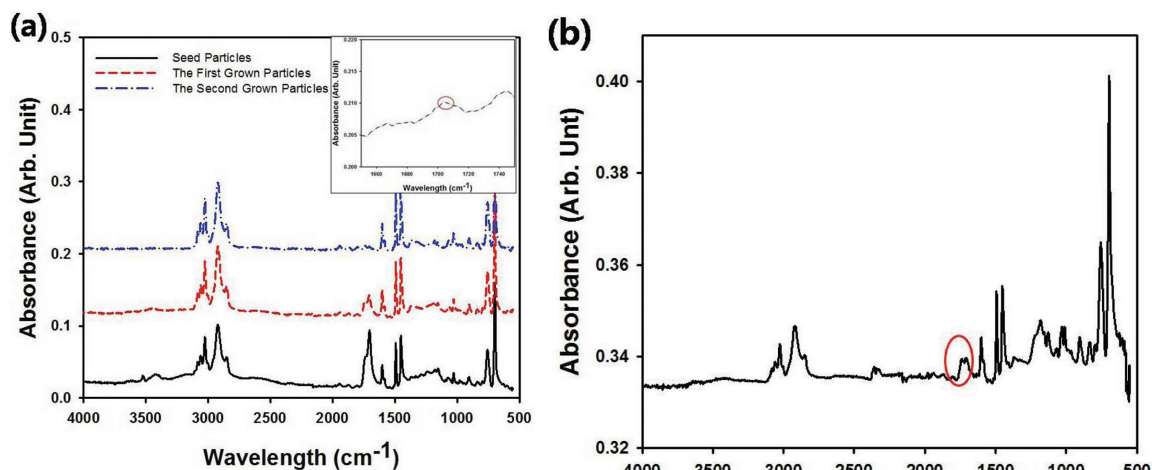


그림 17. (a) seed 입자, 1st grown 입자, 2nd grown 입자의 FT-IR 스펙트럼. (b) Seed 입자를 1차 및 2차 성장시킬 때 carboxylic acid를 공단량체로 활용하여 얻어진 2차 성장 입자의 FT-IR 스펙트럼

한편, seed 입자에 비하여 1차와 2차 성장에 의해 얻어진 입자들은 표면의 카르복실기에 의한 FT-IR 흡수 피크가 감소하고 있음을 앞의 그림 (a)에서 확인할 수 있다. 이는 1차 및 2차 성장을 위해 투입한 단량체에 공단량체인 acrylic acid가 포함되지 않았기 때문이다. 한편, 앞의 그림 (b)의 그래프는 동일한 seed 입자를 활용하여 1차 및 2차 성장을 수행하되, 단량체에 acrylic acid를 포함시켜 합성된 2차 성장 입자의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 경우에는 $1,704.9\text{ cm}^{-1}$ 의 파수에서 FT-IR 흡수 스펙트럼이 강하게 측정되었음을 알 수 있으며, 고분자 입자 표면의 카르복실기가 높은 표면 밀도로 존재하여 나타나는 현상으로 해석된다. 이 경우 입도 분석 결과 1차 및 2차 성장으로 얻어진 고분자 입자의 평균 입경은 각각 250 및 284.5 nm임을 확인하였다.

한편, 본 연구에서는 앞의 그림에서 나타낸 2차 성장시킨 고분자 입자를 출발 물질(seed)로 활용하여 3차 성장을 수행하였다. 3차 성장 과정에서 6.875 ml의 단량체를 투입한 경우 다음 그림 (a)에 나타낸 SEM 이미지와 같은 고분자 입자들이 합성되었다. 2차 성장까지는 seed 입자와 유사한 구형 입자가 합성되었으며, 평균 입경만 순차적으로 증가하는 양상이 관찰되었으나, 3차 성장부터는 다음 그림 (a)의 SEM 이미지와 같이 감자 모양의 입자가 합성됨을 확인하였다. Seed로 활용된 입자의 크기가 수백 nm 이상인 경우 seeded growth 과정에서 단량체로 투입된 물질이 입자 내부로 침투하여 팽윤되고, 가교된 seed 입자가 이를 비등방적으로 수축시켜 비구형상의 입자가 형성되는 메커니즘에 의해 다음 그림 (a)와 같은 불규칙한 형상의 입자가 형성된다고 예상된다. 한편, 동일한 seed에 13.75 ml의 단량체를 투입하여 유화 중합에 의한 seeded growth를 수행한 결과로 얻어진 고분자 입자의 SEM 이미지는 다음 그림 (b)에 나타내었다. 단량체의 투입량을 다음 그림 (a)에 비하여 더 증가시킨 경우 멍게(see pineapple) 형상과 같은 모양의 고분자 입자가 합성되었음을 확인할 수 있다. 이는 단량체의 팽윤과 중합 과정 중 활용된 단량체의 함량에 더욱 증대되어 감자 모양과 같은 불규칙한 구조에 비해 더욱 비등방성(anisotropy)이 심해진 형상의 고분자 입자가 합성된 것으로 추정된다. 다음 그림 (c)는 seed로 활용된 입자와 단량체의 함량을 변화시켜 합성하여 seed growth를 수행하여 얻어진 고분자 입자들의 입도 분포를 측정한 결과이다. 6.875 ml의 단량체가 활용된 경우에 합성된 고분자 입자의 평균 입도는 584 nm였으며, 13.75 ml의 단량체를 활용하여 제조된 고분자 입자의 평균 입도는 745 nm로 증대됨을 확인할 수 있다. 이는 Seeded growth 과정에서 투입된 단량체의 함량에 의해 입자의 형상 뿐 아니라 평균 입도 역시 조절이 가능함을 나타내는 결과이다.

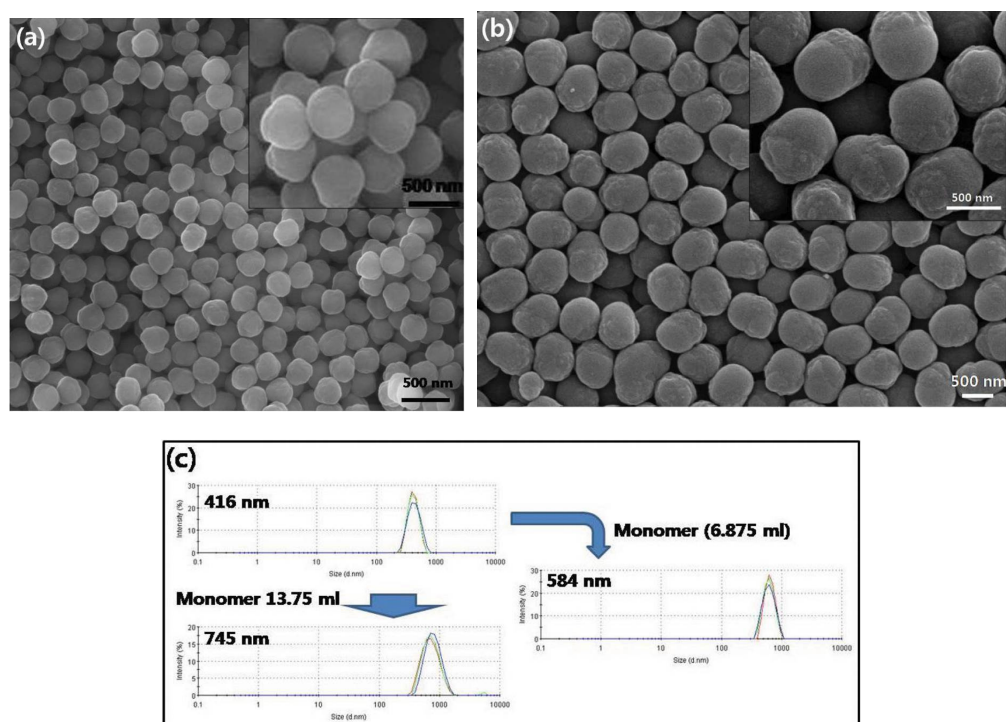


그림 18. (a) 6.875 ml의 단량체, (b) 13.75 ml의 단량체를 투입하여 합성한 3차 성장시킨 고분자 입자의 SEM 이미지. (c) 3차 성장시킨 고분자 입자의 입도 분포 그래프.

한편, 본 연구에서는 styrene을 단량체로 활용한 seeded growth를 수행하였으며, methylmethacrylate(MMA)를 단량체로 활용한 경우에도 비교 연구를 수행하였다. 다음 그림 (a)는 폴리스티렌 입자를 seed로 활용하여 스티렌을 단량체로 투입하고 1차 성장시켜 제조한 입자를 seed로 활용하여 합성한 결과이다. 이 경우, MMA를 단량체로 활용하여 seeded growth를 수행하였으므로 PS-PMMA 복합 입자가 합성되었으며, 그 형상은 다음 그림 (a)의 SEM 이미지에 나타내었다. PS-PMMA 입자의 형상은 전체적으로는 구형에 가깝지만 표면은 미세한 돌출부를 갖는 불규칙한 모양을 보임을 확인하였다. 다음 그림 (b)는 그림 (a)의 PS-PMMA 입자의 FT-IR 스펙트럼을 분석한 결과이다. $1,730\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된 흡수 피크는 methacrylate 기에 존재하는 carbonyl carbon에 기인하는 것으로, 2차 성장 과정에서 MMA 단량체를 활용한 결과 나타난 특성 피크라고 예상된다. $1,200\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 흡수 피크는 C-O-C 결합에 기인하는 것으로, PMMA에서부터 유래한 것으로 예상된다.

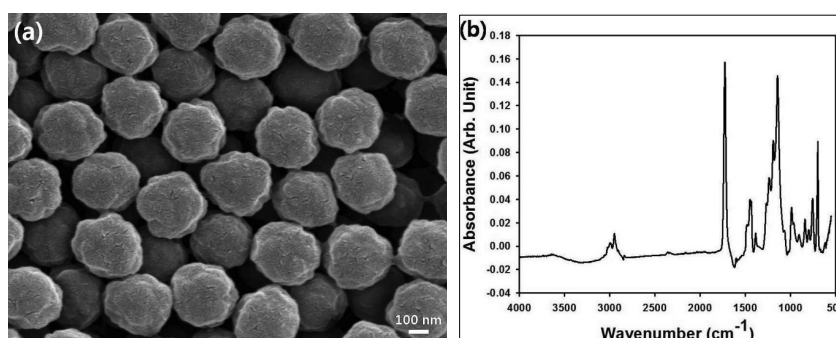


그림 19. (좌) 1차 성장된 입자를 seed로 활용하여 합성된 PS-PMMA 입자의 SEM 이미지, (우) PS-PMMA 입자의 FT-IR 스펙트럼

○ 분산 중합을 활용한 주형 물질의 합성:

유화 중합 방식을 활용할 경우, 반응 용매가 증류수이므로 전기 방사 용액의 제조를 위하여 원심분리를 거쳐 에탄올에 고분자 입자를 재분산한 뒤, 세라믹 전구체 등과 혼합하는 단계를 거쳐야 한다. 분산 중합을 활용할 경우, (1) 합성되는 입자의 입도가 비교적 큰 수백 나노 미터 이상이며, (2) 분산 중합 반응의 용매로써 에탄올과 같은 유기 용매를 활용할 수 있으므로 유화 중합에 비하여 기대할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 분산 중합을 수행하기 위하여 PVP k30 (분자량 40,000 g/mol)을 분산 안정화제로 활용하였으며, styrene을 단량체, MTC를 공단량체(comonomer), AIBN을 개시제로 활용하였다. 분산 중합 반응의 조성에 따른 폴리스티렌 입자의 입도를 제어하기 위하여 중합 온도 및 PVP의 함량 등을 조절하였으며, 반응 물질의 용량을 변화시키면서 입도에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러 PVP 360 (분자량 360,000 g/mol)을 분산 안정화제로 활용하여 중합 반응으로 형성되는 폴리스티렌 입자의 입도에 미치는 영향을 조사하였다. 다음 그림은 본 연구에서 활용된 다양한 화학 물질들의 구조식을 나타내고 있다.

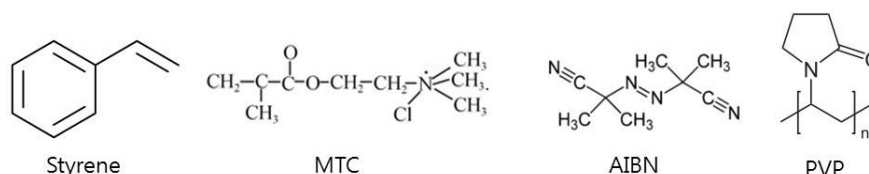


그림 20. 본 연구에서 활용된 분산 중합의 반응물들의 구조식

- 반응 물질의 용량 변화에 따른 폴리스티렌 입자의 입도 제어

본 연구에서는 분산 중합 반응기의 크기를 다양하게 scale-up할 수 있도록 주문 제작하였으며, 이를 활용하여 반응 물질의 함량을 조절하여 폴리스티렌 입자의 크기에 미치는 영향을 연구하였다. 다음 그림은 이러한 분산 중합을 수행하기 위하여 구축한 회분식 중합 반응기의 개략도와 실제 사진을 나타낸

것이다.

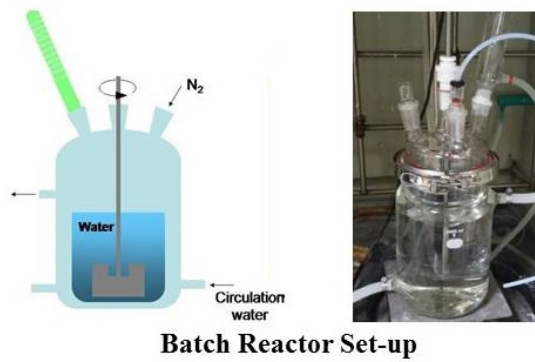


그림 21. 분산 중합을 위한 회분식 반응기의 개략도(좌)와 사진(우)

한편, 다음 그림은 0.5 리터와 2 리터의 회분식 반응기를 활용하여 분산 중합 방식에 의해 합성한 폴리스티렌 입자의 입도 변화를 안정화제의 함량을 변화시키면서 측정한 결과를 그래프로 정리한 것이다. 안정화제는 분자량 40,000 g/mol의 PVP k30을 활용하였으며, 단량체 대비 안정화제의 함량이 증가할수록 폴리스티렌 입자의 입도가 감소하는 경향을 확인하였다. 반응기의 용량을 바꾸는 경우에도 PVP k30의 함량에 따른 폴리스티렌 입자의 입도 감소 경향은 유사하게 관찰되었으며, 안정화제의 함량 증가에 따른 안정화 효과가 증가하여 나타나는 경향으로 예상된다. 본 연구에서 다음 그래프와 같은 실험을 통해 구현된 입도의 변화는 1 마이크로미터에서 200 nm 수준으로 측정되었다.

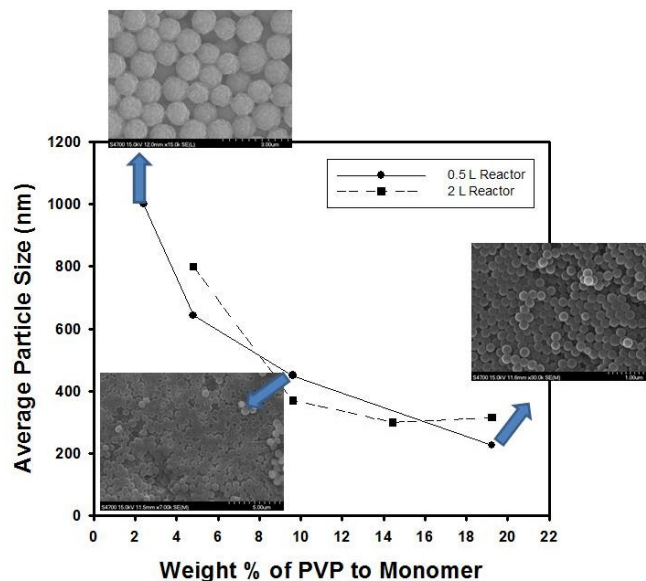


그림 22. PVP k30을 안정화제로 활용한 경우 안정화제의 함량에 따른 폴리스티렌 입자의 입도 변화 (회분식 반응기의 용량 = 0.5 L 및 2 L)

- 안정화제의 함량에 따른 고분자 입자의 입도 제어

본 연구에서는 분산 중합의 안정화제로써 분자량이 360,000 g/mol인 PVP 360을 활용하기도 하였으며, 그 함량이 폴리스티렌 입자의 크기에 미치는 영향을 조사하였다. 분산 중합의 첨가제로 활용하는 PVP 360의 함량이 증가할수록 안정화 효과에 의해 입도가 감소하는 양상이 관찰되었으나, PVP 360의 함량이 26 g까지만 이러한 해석이 적용될 수 있었다. PVP 360의 함량이 그 이상으로 증대될 경우 폴리스티렌 입자의 입도는 오히려 증가하는 양상이 관찰되었으며, 이는 비교적 높은 분자량의 분산 안정화제가 분산 용매 상에 과량으로 존재하는 경우 나타나는 결핍 작용(depletion interaction)에 의한 현상으로 해석된다. 다음 그림은 이러한 현상을 그래프로 나타낸 것이다.

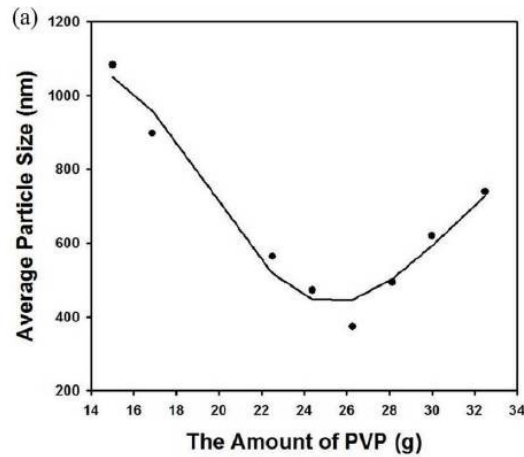


그림 23. PVP 360의 함량에 따른 폴리스티렌 입자의 입도 변화

한편, 다음 주사전자현미경(SEM) 이미지는 PVP 360을 분산제로 활용하여 합성된 폴리스티렌 입자의 형상을 관찰하기 위하여 얻어진 것이다. 앞의 그래프에서 619.7 nm의 평균 입도를 갖는 폴리스티렌 입자에 대한 SEM 이미지이다. PVP 360은 분자량이 비교적 높은 분산제이므로, 폴리스티렌 입자의 표면을 덮고 있는 형태로 존재함이 확인되었다. 동적 광산란에 의해 측정된 평균 입도 및 입도 분포는 SEM 이미지의 좌측 상단에 삽입된 바와 같다. 입도는 쌍봉 분포(bimodal distribution)를 보이지 않는 단분산 피크를 나타냄을 확인할 수 있다.

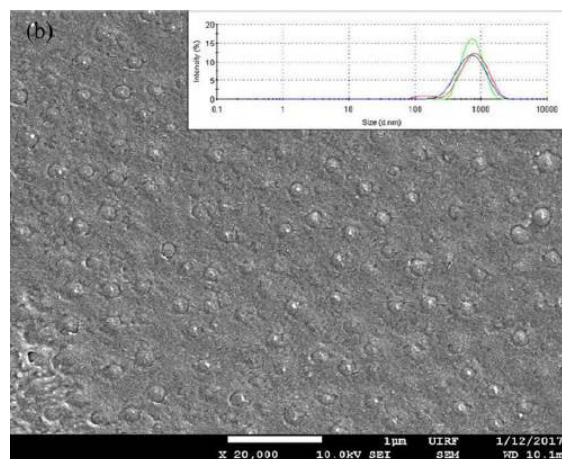


그림 24. PVP 360을 활용하여 합성된 폴리스티렌 입자의 SEM 이미지

○ 전기 방사에 의한 비다공성 미세 섬유(nonporous fiber)의 합성:

본 연구에서는 전기 방사 기술을 적용하여 세라믹 재질의 다공질 미세 섬유 소재를 합성하기 위하여 전기 방사 실험 시스템을 구축하였다. 전기 방사 용액을 공급하기 위한 시린지 펌프, 금속 재질의 tip이 부착된 주사기, 고전압 전력 공급기(high voltage power supply) 등의 실험 설비를 구축하였으며, 방사된 섬유상 소재의 포집을 위하여 평판형 collector를 활용하였다. 실험에 활용된 조건은 통상적으로 방사 용액의 공급 속도를 10 μ l/min, 전력 공급기의 전압은 12 KV로 유지하였으며, 평판형 collector와 tip 사이의 간격은 10 cm로 떨어뜨려 방사를 수행하였다. 시린지에 부착된 tip의 규격은 21 G를 활용하였으며, 내경이 0.5 mm인 제품을 구매하였다. 다음 그림은 본 연구를 통해 구축한 전기 방사 실험 시스템의 개략도를 나타낸 것이다.

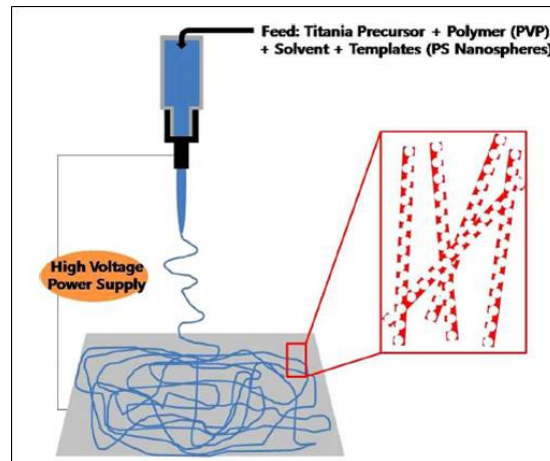


그림 25. 전기 방사 시스템의 개략도

다음 그림의 좌측 사진은 본 연구를 통해 구축된 전기 방사 시스템의 사진을 나타낸 것이다. 안전을 위하여 전기 방사 실험은 chemical hood 내에서 시행되었다. 다음 그림의 우측 사진은 전기 방사 과정을 거쳐 평판형 collector에 포집된 미세 섬유를 나타내고 있다. 시린지를 감싸는 teflon 재질의 보호구는 고전압의 인가로부터 시린지 펌프를 보호하기 위한 부속으로, 일반 용도의 시린지 펌프는 고전압이 직접적으로 인가되는 경우 기기 고장이 가능하기 때문에 장착한 것이다. 시린지 펌프로부터 방사된 전기 방사 생성물은 거미줄과 같은 미세 섬유의 형상을 나타내며, 평판형 collector에 부착된 경우 하얀색으로 보이게 된다.

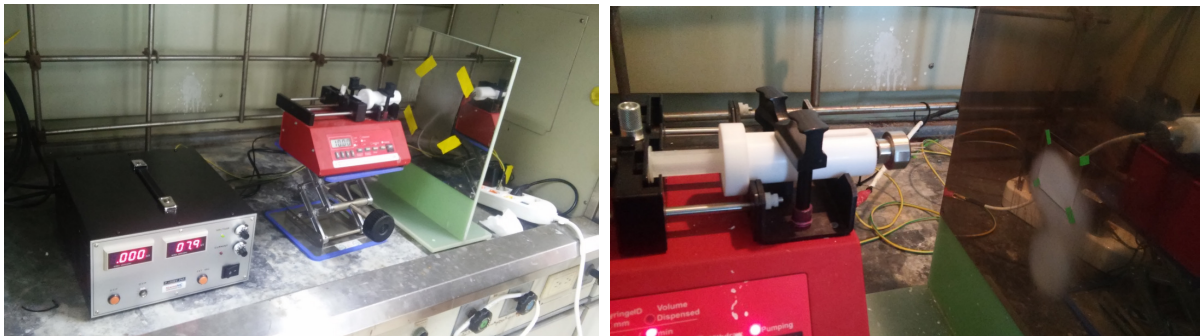


그림 26. (좌) 전기 방사 시스템의 실제 사진, (우) 전기 방사 과정을 통한 샘플의 포집 장면

본 연구에서는 PVDF(Arkyma, Kynar 2801)를 고분자 원료로 활용하여 전기 방사를 수행하였다. 방사용액의 제조를 위한 용매는 아세톤과 DMAc를 7:3의 부피비로 혼합한 것으로, 이러한 혼합 용매에 PVDF를 14 wt. %로 용해시킨 뒤, 전기 방사를 테스트하였다. 다음 그림은 이러한 테스트 결과 제조된 PVDF 재질의 미세 섬유에 대하여 SEM 이미지를 촬영한 것이다. 1 마이크로미터 미만의 두께를 갖는 고분자 미세 섬유가 비교적 균일한 두께로 잘 형성되었음을 확인할 수 있다.

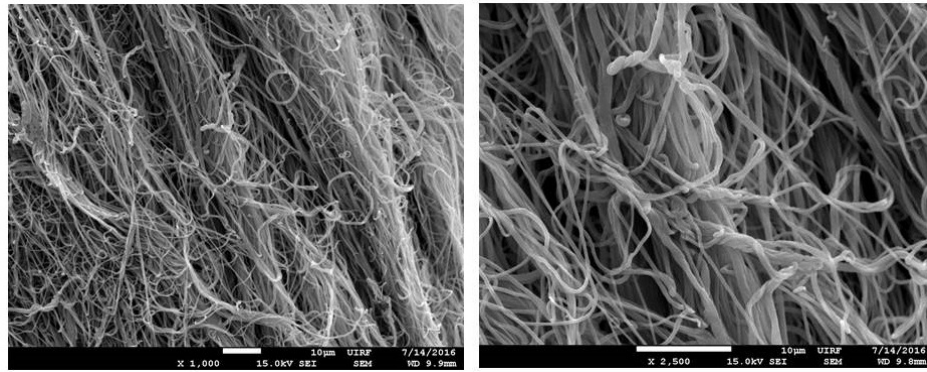


그림 27. PVDF를 활용하여 전기 방사를 수행한 테스트 결과 (SEM 이미지)

한편, 본 연구에서는 방사 용액으로 PVP 360과 에탄올을 활용하여 전기 방사를 활용한 미세 섬유 제조가 가능한지 여부를 타진하기 위하여 테스트 실험을 수행하였다. 다음 그림 (a)는 PVP 360을 활용하여 제조된 미세 섬유의 SEM 이미지를 나타내고 있다. 두께 1 마이크로미터 미만의 미세 섬유가 상호 연결된 망상 구조를 형성하며 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있다. 한편, (a)에 나타난 전기 방사 샘플의 방사 용액에 TDIP 전구체를 첨가한 경우 전기 방사를 통해 샘플을 제조할 수 있었으며, 그림 (b)에 SEM 이미지를 나타내었다. 이 샘플은 TDIP가 타이타니아의 세라믹 재질로 변환될 수 있도록 섭씨 500 도에서 열처리를 수행한 경우로, 그림 (a)와 유사한 망상 구조의 샘플이 성공적으로 형성되었음을 그림 (b)의 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있다. 해당 샘플의 제조를 위한 방사 용액은 소량의 증류수와 염산이 타이타니아 전구체 물질(TDIP)의 겔화를 위하여 활용되었다. 한편, 본 연구에서는 폴리스티렌 입자와 PVP 360을 에탄올에 용해시켜 방사 용액으로 활용하였으며, 이를 전기 방사한 샘플은 그림 (c)의 SEM 이미지에 나타내었다. 그림 (c)의 오른쪽에 삽입한 고배율로 확대된 SEM 이미지를 자세히 살펴보면 폴리스티렌 입자가 PVP 기질에 존재하는 양상을 확인할 수 있다.

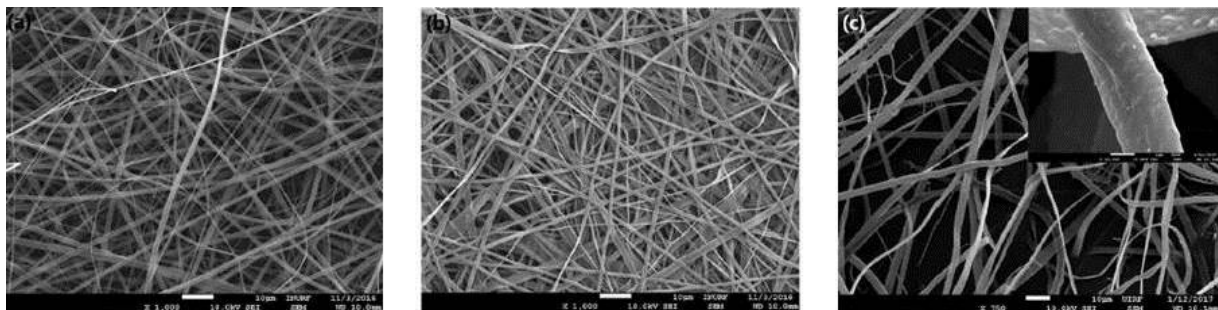


그림 28. 전기 방사 공정에 의해 제조된 비다공성 미세 섬유의 SEM 이미지. (a) PVP 재질, (b) titania 재질, (c) PVP matrix에 회합된 Polystyrene 입자들

○ 전기 방사에 의한 다공성 실리카 미세 섬유(porous silica fiber)의 합성:

본 연구에서는 전기 방사 기술을 적용하여 세라믹 재질의 다공질 미세 섬유를 합성할 수 있었으며, 실리카 재질을 구현하기 위하여 TEOS를 전구체 물질로 활용하였다. 방사 용액의 조성은 에탄올을 용매로 활용하였으며, PVP 360과 TEOS를 용해시킨 뒤, 소량의 염산과 증류수를 첨가하였다. 아울러 거대 기공(macropore)의 형성을 위하여 평균 입도가 700 nm인 폴리스티렌 입자를 주형 물질로 첨가하였다. 전기 방사를 시행하기 전에 방사 용액을 혼합하면서 적절한 겔화(gelation)를 유도하였으며, 겔화 시간을 0.5 시간에서 2시간까지 변화시키면서 최종적으로 얻어진 실리카 미세 섬유의 형상을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 거대 기공의 형성을 위하여 섭씨 500 도에서 전기 방사 결과 얻어진 샘플을 소성(calcination)하였으며, 다음 그림은 이러한 결과 제조된 샘플들의 SEM 이미지를 나타내고 있다. 다공질 미세 섬유의 형성은 미세 섬유의 표면 형상을 SEM 이미지로 관찰한 결과로부터 확인할 수 있으며, 고분자 입자가 존재하던 자리가 외부에 노출된 거대 기공으로 형성되었음을 알 수 있다. 겔화 시간이 0.5

에서 1.5 시간으로 적절한 경우 미세 섬유는 수십 마이크로미터 수준으로 매우 긴 편인데, 겔화 시간이 2 시간인 경우에는 미세 섬유의 길이가 수 마이크로미터의 짧은 수준으로 절단된 양상을 보임을 확인할 수 있다. 이는 오랜 겔화 시간에 의해 방사 용액의 점성이 증가하여 전기 방사 수해 중에 전압을 인가하여도 고분자 물질의 연신이 활발하게 일어나지 못함을 시사하는 결과로 해석된다.

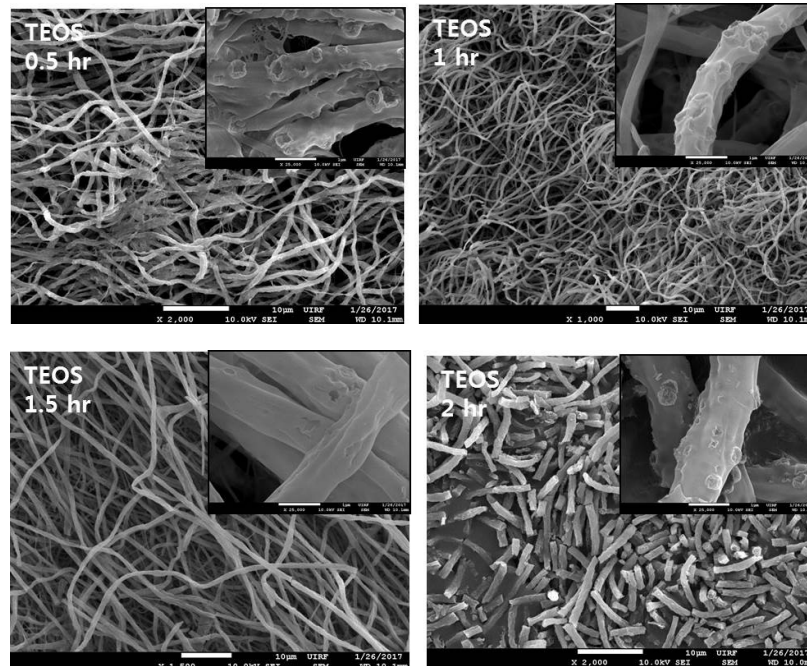


그림 29. 전기 방사 공정에 의해 제조된 다공성 실리카 미세 섬유의 SEM 이미지. 전기 방사 적용 전의 방사 용액의 겔화 시간은 SEM 이미지의 좌측 상단에 기입하였음.

○ 전기 방사에 의한 다공성 타이타니아 미세 섬유(porous titania fiber)의 합성:

본 연구에서는 전기 방사 기술을 적용하여 세라믹 재료의 다공질 미세 섬유를 합성할 수 있었으며, 타이타니아 재질을 구현하기 위하여 TDIP를 전구체 물질로 활용하였다. 방사 용액의 조성은 에탄올을 용매로 활용하였으며, PVP 360과 TDIP를 용해시킨 뒤, 소량의 염산과 증류수를 첨가하였다. 아울러 거대 기공(macropore)의 형성을 위하여 폴리스티렌 입자를 방사 용액에 주형 물질(templating material)로 첨가하였다. 폴리스티렌 입자는 평균 입도가 200, 315, 500 nm의 크기를 갖는 것 중에서 한 가지를 선택하여 샘플을 제조하였다. 앞서 언급한 TEOS를 활용하는 경우와는 달리, 전기 방사 적용 전의 방사 용액의 교반은 30 분 동안 수행하였으며, 겔화 시간을 비교적 짧게 유지하였다. 이는 통상적으로 실리카 전구체 물질에 비하여 타이타니아 전구체 물질이 수분에 더욱 민감하게 반응하여 가수분해가 촉진되기 때문이다. 전기 방사를 거친 샘플은 섭씨 500 도에서 소성하여 폴리스티렌 입자와 PVP 360을 제거함과 동시에, 타이타니아 미세 섬유로의 전환을 유도하였다.

다음 그림은 주형 물질의 크기를 200, 315, 500 nm로 바꾸어서 전기 방사에 의해 제조한 타이타니아 미세 섬유의 형상을 SEM으로 관찰한 결과이다. 거대 기공의 존재는 미세 섬유의 표면에 대한 SEM 이미지로부터 확인할 수 있으며, 이는 폴리스티렌 입자가 고온 소성으로 제거되면서 형성된 것이다. 아울러 거대 기공의 크기는 주형 물질로 활용된 폴리스티렌 입자의 입경에 비하여 약간 감소한 정도로 유지됨을 확인할 수 있으며, 이러한 기공 크기 축소는 고온 소성에 따른 부피 수축에 의한 결과로 해석된다. 아울러 다공질 타이타니아 미세 섬유의 두께는 1 마이크로미터 수준으로 유지됨을 알 수 있으며, 이는 앞에서 설명한 비다공성 미세 섬유의 두께와 거의 일치하는 경향을 보였다.

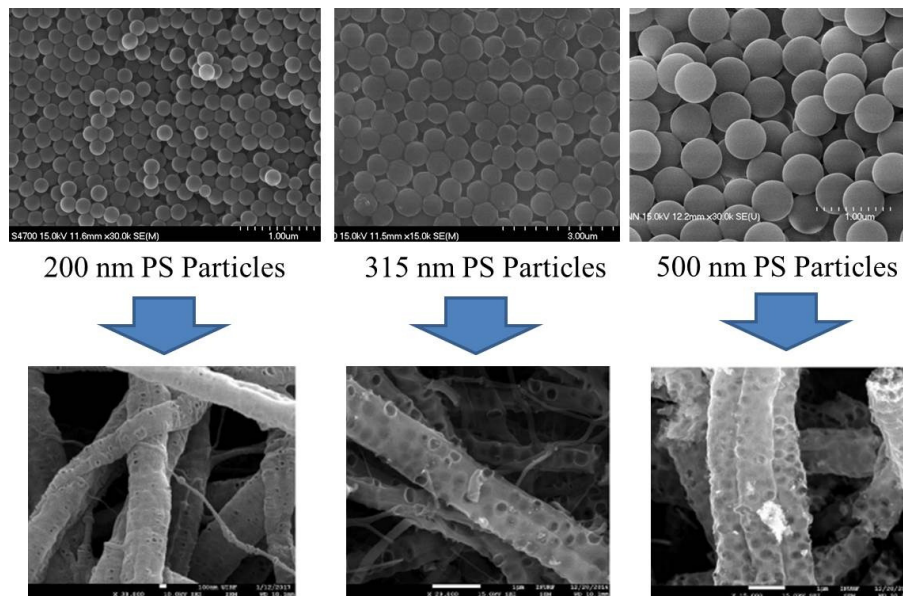


그림 30. 전기 방사 공정에 의해 제조된 다공성 타이타니아 미세 섬유 SEM 이미지. 전기 방사를 위한 방사 용액에 포함된 폴리스티렌 입자의 입도와 SEM 이미지는 상단에 나타내었음.

한편, 본 연구에서는 700 nm의 평균 입경을 갖는 폴리스티렌 입자를 활용하여 방사 용액을 제조하고, 전기 방사 공정을 적용하여 다공질 타이타니아 미세 섬유를 합성할 수 있었다. 다음 그림의 좌측은 이러한 방사 용액에 적용된 폴리스티렌 입자의 입도 분포 결과를 나타내고 있으며, 단분산 입도 분포를 갖는 고부자 라텍스 입자가 분산 중합에 의해 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있다. 아울러 다음 그림의 우측은 다공질 타이타니아 미세 섬유의 SEM 이미지로, 폴리스티렌 입자가 존재하는 위치에는 고온 소성에 의해 거대 기공이 형성되었고, 그 기공 크기는 700 nm 수준임을 확인할 수 있다. 아울러 타이타니아 미세 섬유의 두께는 1 마이크로미터 수준으로, 주형 물질의 크기가 700 nm임을 감안하면 거대 기공이 증축으로 한 개씩 늘어난 형태로 형성된 이유를 기하학적인 연유로부터 발견할 수 있다.

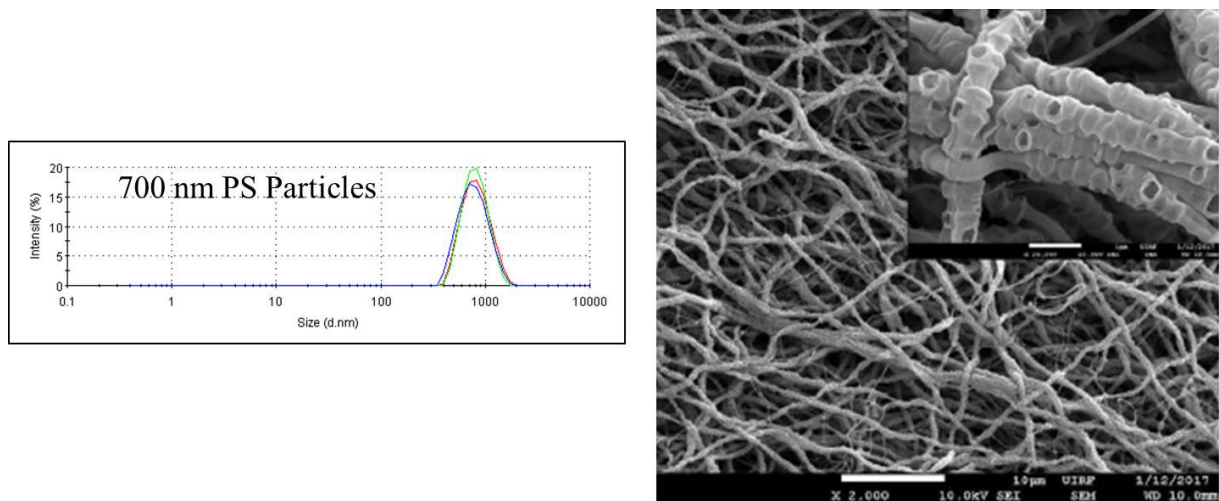


그림 31. (좌) 전기 방사를 위한 방사 용액에 포함된 폴리스티렌 입자의 입도 분포. 평균 입도는 700 nm. (우) 전기 방사 공정에 의해 제조된 다공성 타이타니아 미세 섬유의 SEM 이미지.

한편, 본 연구에서는 앞의 SEM 이미지에 나타난 샘플에 대한 FT-IR 분석을 수행하였다. 다음 그림의 좌측에 나타난 그래프는 그 결과를 나타낸 것으로, 소성 전의 데이터(실선)로부터 PVP 360과 폴리스티렌 입자로부터 유래한 피크가 다수 존재함을 확인할 수 있다. 소성 후의 데이터(점선)를 살펴 보면, 소성 전의 FT-IR 스펙트럼의 피크가 대부분 소실되었으며, 남아 있는 스펙트럼으로부터 아나타제 결정상의 타이타니아가 존재함을 확인할 수 있다.

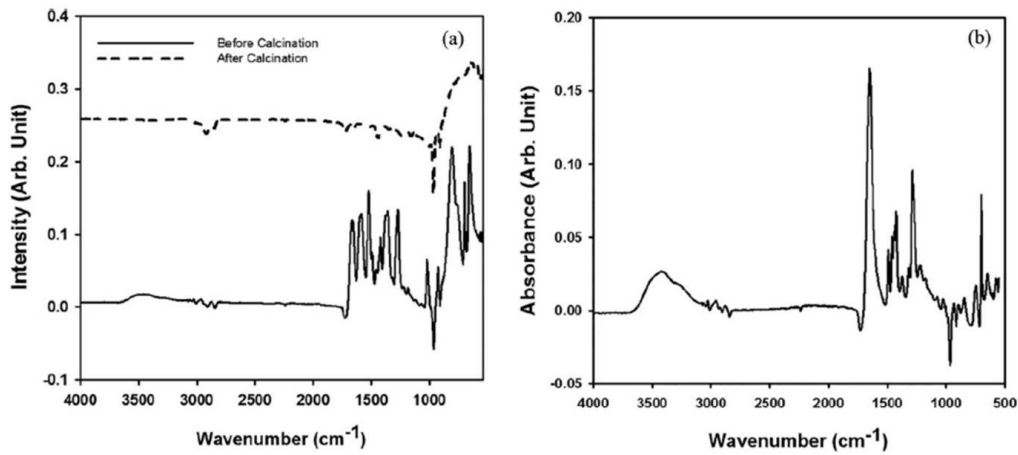


그림 32. (좌) 전기 방사 공정에 의해 제조된 다공성 타이타니아 미세 섬유의 FT-IR 분석 결과 (소성 전후). (우) PVP와 폴리스티렌 입자를 활용하여 전기 방사한 샘플의 FT-IR 분석 결과

한편, 다음 그림의 좌측 그래프는 앞의 SEM 이미지에 나타난 다공질 타이타니아 미세 섬유의 TGA(thermogravimetric analysis) 분석 결과를 나타낸 것이다. 전기 방사 직후에 평판 collector에 수집된 섬유질 샘플은 PVP 360과 폴리스티렌 입자가 타이타니아 전구체 물질과 혼합되어 있으므로, 유기 복합 재질이라고 칭할 수 있다. 이러한 샘플의 온도를 상온부터 섭씨 800 도까지 서서히 상승시키면서 질량 변화를 측정하면, 온도 상승에 의한 유기물의 열분해에 의해 질량 감소를 그래프의 형태로 온도의 함수로 나타낼 수 있다. 다음 그림의 좌측 그래프는 이러한 데이터를 나타낸 것이며, 섭씨 600 도 정도에서 질량은 초기값의 10 % 수준으로 일정하게 됨을 확인할 수 있다. 즉, 고온 소성을 통해 초기 방사된 질량의 1/10 수준으로 무게가 줄어들게 될 것으로 예상된다. 한편, 다음 그림의 우측 그래프는 섭씨 500 도에서 고온 소성을 마친 후에 얻어진 다공질 타이타니아 미세 섬유의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 고온 소성에 의해 타이타니아 전구체가 포함된 섬유질 샘플의 결정상은 아나타제(anatase) 상으로 변환됨을 XRD 피크의 위치로부터 확인할 수 있다.

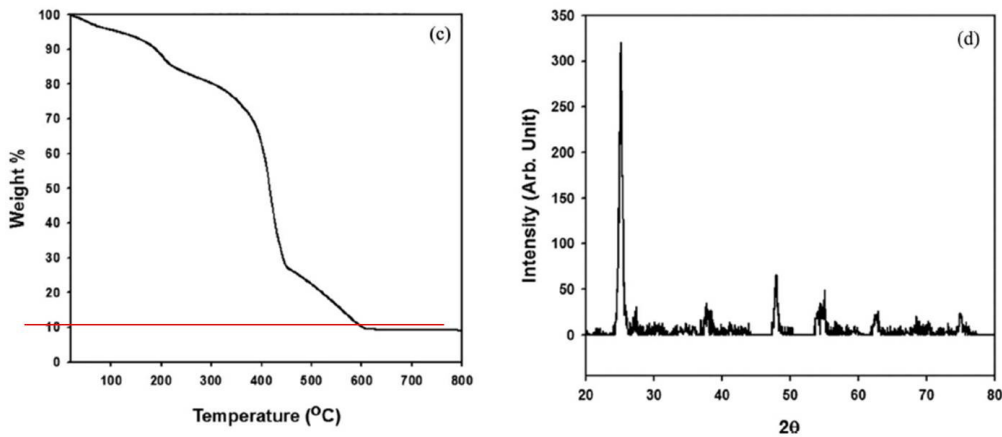


그림 33. (좌) 전기 방사 공정에 의해 제조된 다공성 타이타니아 미세 섬유의 TGA 분석 결과 (소성 전). (우) 다공질 타이타니아 미세 섬유의 XRD 분석 결과

한편, 다음 그림의 좌측 그래프는 앞의 SEM 이미지에 나타난 다공질 타이타니아 미세 섬유에 대한 질소의 흡탈착 그래프를 나타낸 것이다. 이는 다공질 소재에 대한 질소의 흡탈착 거동을 통해 간접적으로 비표면적을 추산하는 방법으로, 제안한 사람들의 이름 첫글자를 따서 'BET 표면적'을 구할 수 있는 측정 방식에 해당된다. 이를 통해 700 nm의 거대 기공을 갖는 다공질 타이타니아 미세 섬유의 BET 표면적을 약 48.1 m²/g임을 추산할 수 있으며, 다공질 분말 소재에 비하여 다소 작은 비표면적을 갖음을 확인하였다. 다음 그림의 우측 그래프는 BJH 탈착 데이터로부터 700 nm의 거대 기공을 갖는 다공질 타이타니아 미세 섬유의 기공 크기 분포를 측정한 데이터이다. 이를 통해 수십 nm 급의 미세 기공이

거대 기공과 함께 존재함을 예측할 수 있다.

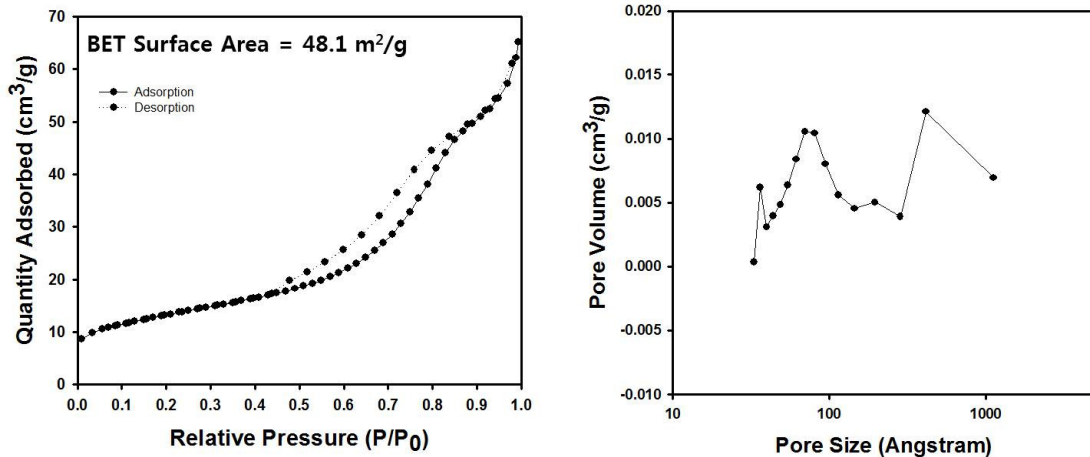


그림 34. (좌) 전기 방사 공정에 의해 제조된 다공성 타이타니아 미세 섬유질의 질소 흡탈착 곡선 (소성 후).
(우) 다공질 타이타니아 미세 섬유의 BJH 탈착에 의한 기공 크기 분포 분석 결과

○ 전기 방사에 의한 이중 기공 구조를 갖는 세라믹 미세 섬유의 합성:

본 연구에서는 전기 방사 기술을 적용하여 세라믹 재료의 다공질 미세 섬유를 합성할 수 있었으며, 그 기공 구조를 다양하게 조절하기 위하여 200 nm와 700 nm의 입도를 갖는 폴리스티렌 입자를 주형 물질로 동시에 활용하여 방사 용액을 제조하였다. 방사 용액의 제조를 위하여 PVP 360이 용해된 에탄올 수용액에 주형 물질과 세라믹 전구체인 TDIP를 혼합하였으며, 전기 방사를 수행한 뒤 고온 소성을 통하여 다공성 세라믹 미세 섬유를 제조할 수 있었다. 다음 그림(a)는 이중 기공 구조를 갖는 다공질 미세 섬유의 합성을 위하여 두 가지 입도를 갖는 주형 물질을 활용하는 개념도를 나타낸 것이다. 다음 그림(b)의 SEM 이미지는 실제로 본 연구를 통해 합성된 이중 기공 구조를 갖는 다공질 타이타니아 미세 섬유의 형상을 관찰한 것이다. 기공 크기가 700 nm 수준인 경우와 200 nm로 작은 경우가 한 개의 미세 섬유에 혼재하는 것을 확인할 수 있다. 이중 기공 구조를 갖는 다공질 미세 섬유의 장점으로, 단일 크기의 기공을 갖는 다공질 섬유에 비하여 기공도가 향상되는 것을 기대할 수 있다는 것이다.

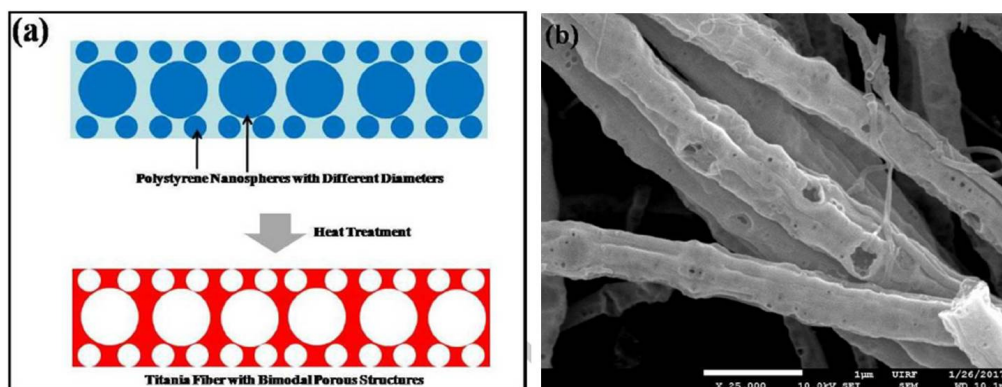


그림 35. (a) 이중 기공 구조를 갖는 다공질 세라믹 미세 섬유의 합성 과정의 개념도 (b) 이중 기공 구조를 갖는 다공질 타이타니아 미세 섬유의 SEM 이미지.

○ 전기 방사에 의한 달힌 기공 구조를 갖는 세라믹 미세 섬유의 합성:

지금까지 서술한 본 연구의 다공성 세라믹 미세 섬유는 PVP k30을 안정화제로 활용하여 분산 중합을 거쳐 합성된 폴리스티렌 입자를 주형 물질로 활용하여 전기 방사에 의해 제조된 것이다. 이 경우 고온 소성을 거쳐 주형 물질을 제거하여 거대 기공을 형성시켰으며, 그 형상은 외부에서 관찰할 수 있는 열

린 기공의 구조를 갖고 있었다. 본 연구에서는 열린 기공 구조 외에 닫힌 기공 구조를 갖는 다공질 미세 섬유를 합성을 시도하였으며, 반복적인 실험을 통해 기공의 형상 제어가 가능함을 확인하였다.

본 연구에서는 전기 방사 과정 중 전압을 높여 Taylor cone으로부터 jet를 분출시키고 그 과정에서 미세 섬유를 연신에 의해 형성시킬 수 있는 분자량 360,000의 PVP 360을 활용하였다. 한편, 주형 물질로 활용되는 폴리스티렌 입자를 합성하기 위하여 안정화제로 PVP k30 대신 PVP 360을 활용한 바 있으며, 그 합성 결과는 앞에서 서술한 바 있다. 이러한 방식으로 합성된 폴리스티렌 입자 중 평균 입도가 620 nm인 입자 분산액을 전기 방사 용액에 첨가하였다. 아울러 세라믹 전구체로 TDIP를 활용한 경우 전기 방사에 의해 제조된 미세 섬유를 고온 소성하여 최종적으로 얻어지는 다공질 세라믹 미세 섬유의 형상을 SEM으로 분석하였다. 다음 그림의 좌측 이미지는 이러한 샘플의 SEM 이미지를 나타내고 있다. 기공으로 예상되는 부분들이 다공질 섬유의 내부에 존재하는 것으로 판단되며, 얇은 층으로 덮힌 닫힌 기공의 형태임을 확인할 수 있다. 이러한 기공 구조는 투과전자현미경(TEM)을 활용할 경우 더욱 확실하게 가시화할 수 있으리라 판단된다.

다음 그림의 우측에는 닫힌 기공 구조를 갖는 다공질 미세 섬유의 형성 과정을 개략적으로 나타내었다. 주형 물질로 활용되는 폴리스티렌 입자의 표면에는 분자량이 큰 PVP 360이 흡착되어 있으며, 그 바깥 쪽에는 방사 용액의 주요 고분자 성분인 PVP 360이 추가적으로 존재하게 된다. 여기에 균일하게 혼합되어 있을 것으로 예상되는 세라믹 전구체 물질인 TDIP는 전기 방사가 완료된 뒤 소성을 거쳐 타이타니아로 존재하게 된다. 주형 물질의 표면에 흡착된 안정화제의 분자량이 증가할수록 폴리스티렌 입자의 응집이 적게 발생할 것이므로 TDIP는 고분자 라텍스 입자들의 사이 공간에도 효율적으로 침투하게 된다. 아울러 폴리스티렌 입자 표면의 PVP 360은 TDIP와 친화력 및 상용성이 우수하므로, 표면 졸-겔 반응(surface sol-gel reaction)에 의해 다공질 미세 섬유의 형상은 닫힌 기공 구조를 갖게 되는 것으로 예상된다. 이러한 기공 구조의 형성 메커니즘에 대해서는 추가적인 연구가 필요하리라 판단된다.

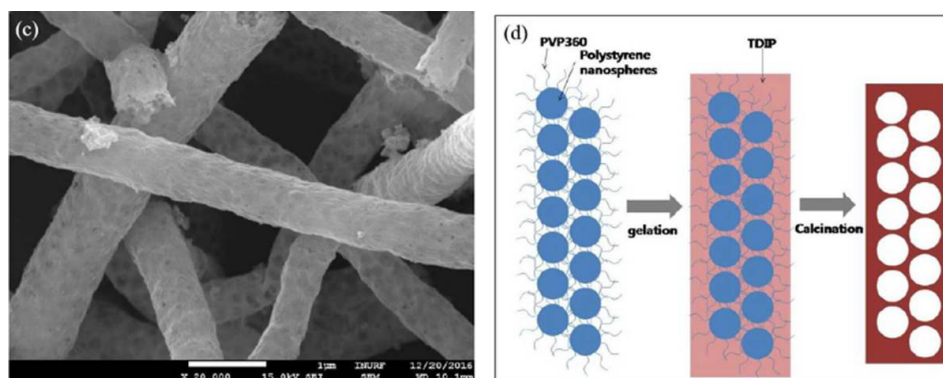


그림 36. (좌) 닫힌 기공 구조를 갖는 다공질 세라믹 미세 섬유의 SEM 이미지 (우) 닫힌 기공 구조를 갖는 다공질 타이타니아 미세 섬유의 형성 과정에 대한 개략도.

○ 세라믹 나노 입자를 원료로 활용한 다공질 미세 섬유의 합성:

지금까지 서술한 본 연구의 다공성 세라믹 미세 섬유는 세라믹 원료로써 액상 전구체 물질인 TEOS나 TDIP 등을 활용하였다. 본 연구에서는 원료의 다변화를 꾀하기 위하여 액상 전구체 뿐 아니라 세라믹 나노 입자를 원료로 활용한 다공질 미세 섬유의 합성을 전기 방사 기술에 의해 시도하였다. 다음 그림은 이러한 원료를 활용한 다공질 세라믹 미세 섬유의 합성 과정을 개략적으로 나타낸 것이다.

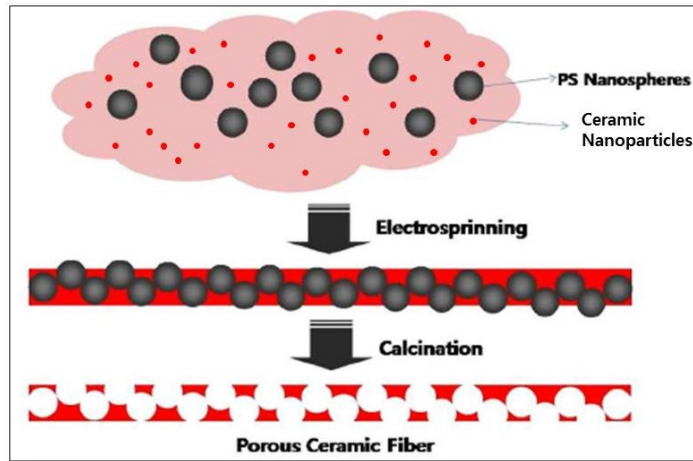


그림 37. 세라믹 나노 입자를 원료로 활용한 다공질 미세 섬유 제조 과정

한편, 다음 그래프는 전기 방사에 의해 다공질 미세 섬유를 합성하기 위해 활용된 세라믹 나노 입자 분산액의 분산 입도 분포 결과를 나타낸 것이다. 다음 그림의 우측에 나타난 그래프는 FeOOH 나노 입자 분산액의 이차 입경(secondary particle size)을 입도 분석기를 활용하여 측정된 것으로, 113.4 nm의 평균 입경을 갖는 것으로 측정되었다. 측정 결과에 의하면 쌍봉 곡선의 입도 분포를 보임을 확인할 수 있으며, 작은 크기의 일차 입경을 갖는 FeOOH 나노 입자들이 수계 콜로이드 상태에서 응집되어 더 큰 이차 입경을 보이게 되는 것으로 판단된다.

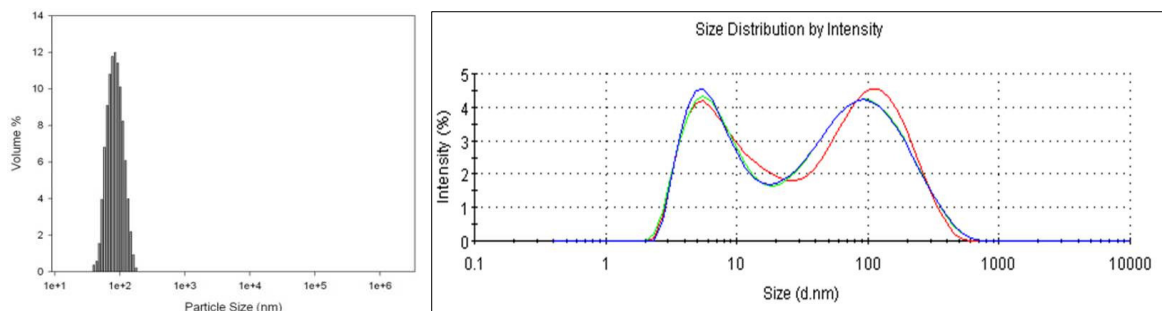


그림 38. 세라믹 나노 입자 분산액의 분산 입도 측정 결과. (좌) Ludox 실리카 나노 입자의 수분산액. (우) FeOOH 나노 입자의 수분산액.

다음 그림의 좌측 SEM 이미지는 Ludox 실리카 나노 입자 분산액을 원료로 활용하여 제조된 다공성 실리카 미세 섬유의 형상을 나타낸 것이다. 나노 입자를 활용하는 경우에도 다공질 실리카 미세 섬유를 합성하는 것이 가능하며, 좌측 SEM 이미지에 삽입된 고배율 이미지로부터 폴리스티렌 입자가 존재하는 부위에 거대 기공이 형성되었음을 확인할 수 있다. 유사한 방법으로 실리카 외에 다른 종류의 세라믹 미세 섬유의 합성이 가능하며, Ludox 실리카 나노 입자 대신 FeOOH 나노 입자의 수용액을 방사 용액에 원료 물질로 첨가한 경우의 결과는 다음 그림의 우측 SEM 이미지에 나타내었다. 이 경우에도 고온 소성을 거쳐 주형 물질인 폴리스티렌 입자의 제거가 가능했으며, 거대 기공을 갖는 세라믹 미세 섬유가 형성됨을 확인할 수 있었다. 하지만 원료 물질이 Ludox 실리카 나노 입자에서 FeOOH 나노 입자로 바뀐 경우에는 다공질 세라믹 섬유의 길이가 길게 유지되지 못하고 수 마이크로미터 단위로 끊어짐을 확인하였다. 그 원인으로서는 (i) 방사 용액의 점성이 높거나, (ii) FeOOH 나노 입자의 응집력이 약하기 때문으로 예상된다.

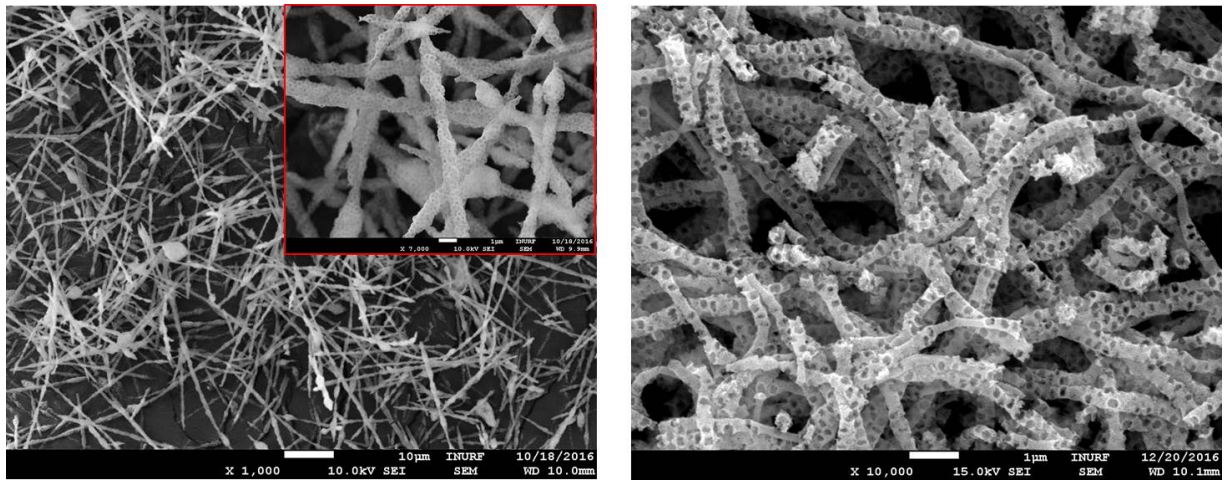


그림 39. (좌) 다공질 실리카 미세 섬유유 SEM 이미지 (우) 다공질 FeOOH 미세 섬유유 SEM 이미지.

한편, 본 연구에서는 앞의 그림에서 좌측 SEM 이미지에 해당하는 샘플의 형상을 소성 전에도 관찰하였다. 이 경우 미세 섬유유는 폴리스티렌 입자가 섬유유의 길이 방향으로 자기조립(self-assembly)되어 소량의 고분자와 Ludox 실리카 입자로 덮여 있는 형상으로 예상할 수 있으며, 실제 SEM 관찰에서도 다음 그림과 같은 형상이 관찰되었다. 폴리스티렌 입자들 사이의 공간에 존재하는 Ludox 실리카 나노 입자가 고온 소성 후에 잔존하고, 유기물인 폴리스티렌 입자와 고분자 첨가제는 제거되어 빈 공간이 앞의 그림에 있는 SEM 이미지와 같이 거대 기공을 형성하게 됨을 확인할 수 있다.

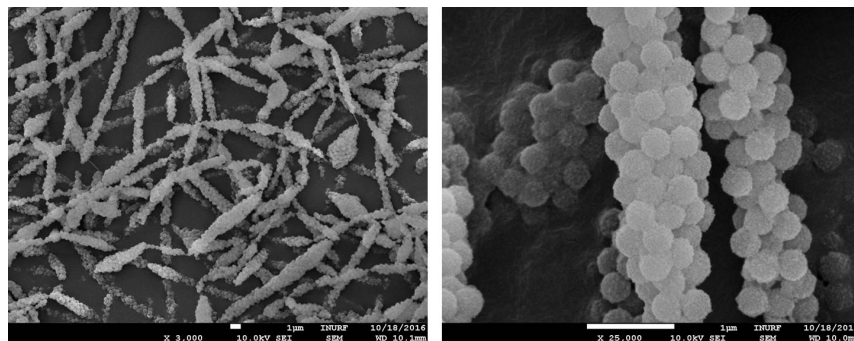


그림 40. (좌, 우) 소성 전 폴리스티렌 입자와 Ludox 실리카 나노 입자로 구성된 미세 섬유유의 SEM 이미지.

한편, 본 연구에서는 타이타니아 나노 입자를 세라믹 원료로 활용하여 전기 방사 용액을 제조한 뒤, 전기 방사를 통해 다공질 미세 섬유유를 합성하는 것을 시도하였다. 하지만 이 경우에는 전기 방사 용액의 제조 과정에서부터 심한 응집 현상이 발생하여 전기 방사 공정에 적용할 수 없었다. 향후 이러한 문제를 해결하여 다공질 미세 섬유유의 재질을 다변화하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

한편, 본 연구에서는 방사 용액의 원료로 활용할 수 있는 구형 실리카 입자를 합성하였다. 합성을 위한 반응기로는 회전 실린더 시스템(rotating cylinder system)을 활용하였으며, 내부 실린더의 회전에 의해 반응물들을 혼합하여 졸-겔 반응을 진행하였다. 실리카 입자의 합성을 위하여 Stober 반응이 적용되었으며, 반응물로는 TEOS(tetraethylorthosilicate)와 암모니아, 증류수를 활용하였다. 반응 용매로는 에탄올이 활용되었으며, TEOS가 용해된 에탄올 용액과 암모니아 및 증류수가 용해된 에탄올 용액을 각각 제조하였다. 이 두 반응물을 시린지 펌프를 활용하여 회전 실린더 시스템에 공급하였으며, 반응기 내에서 혼합이 동시에 진행되는 과정에서 생성물을 지속적으로 유출시키는 연속 공정을 적용하였다, 반응물의 조성은 다음 표와 같다. 회전 실린더 시스템의 치수는 내부 및 외부 실린더의 반경과 높이를 각각 25, 33, 45 mm로 제작하였다.

표. 연속 공정으로 실리카 입자를 합성하는 반응물의 조성

반응물 #1			반응물 #2		반응 조건	
NH ₄ OH	H ₂ O	Ethanol	TEOS	Ethanol	반응 온도	내부 실린더 회전 속도
2 ml	4.5 ml	30 ml	3.5 ml	30 ml	20 °C	505 rpm

다음 그림 (a)는 이러한 연속적인 합성 방식의 개념도를 나타내고 있다. 시린지 펌프의 주입 속도는 반응물 #1과 #2에 대하여 180 μ l/min으로 유지하였다. 내부 실린더의 회전을 505 rpm으로 진행한 경우, 1시간 동안 반응을 시킨 뒤 반응 생성물을 건조시키고 찍은 SEM 이미지는 다음 그림 (b)에 나타내었다. 약 100 nm의 평균 입경을 갖는 구형 실리카 입자가 비교적 높은 단분산도로 합성되었음을 확인할 수 있다.

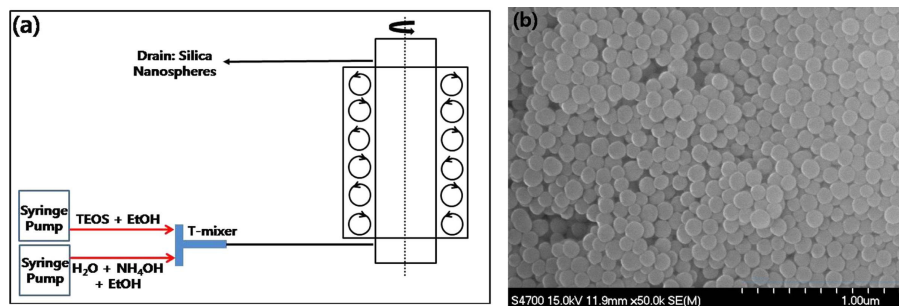


그림 41. (a) 회전 실린더 시스템을 반응기로 활용하여 연속 공정으로 실리카 입자를 합성하는 개념도 (b) 내부 실린더의 회전 속도를 505 rpm으로 유지하면서 1 시간 동안 반응시켜 얻은 실리카 입자의 SEM 이미지.

한편, 본 연구에서는 회전 실린더 시스템의 치수를 변화시켜 연속 공정에 의해 실리카 입자를 합성하는 반응을 진행하였다. 내부와 외부 실린더의 반경 및 높이를 각각 20, 24, 98 mm로 설계하여 실험을 진행하였다. 다음 그림은 생성물이 유출되기 시작한 뒤, 10 분 간격으로 샘플을 채취하여 SEM 이미지를 찍은 결과이다. 초기에 200 nm이었던 평균 입경이 연속 반응의 진행 시간에 따라 서서히 증가하여 220 nm 수준으로 늘어나긴 하지만, 40 분 이후의 시간대에서는 입도의 증가 속도가 둔화되었음을 확인할 수 있다.

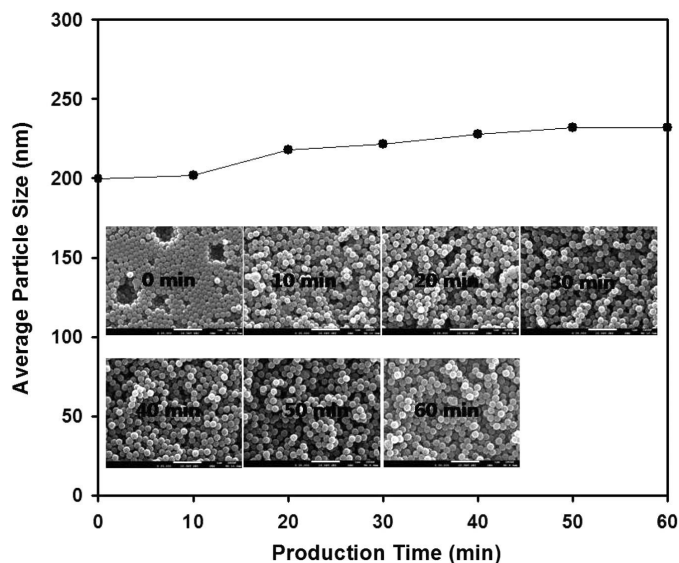


그림 42. 연속 공정의 sampling 시간에 따른 실리카 입자의 입도 변화 및 시간대별 SEM 이미지.

○ 자기조립에 의한 다공질 세라믹 분말의 합성 결과:

본 연구에서는 전기 방사에 의한 다공질 미세 섬유의 합성 및 이러한 방식으로 합성된 세라믹 섬유를 활용한 흡음재의 제조를 수행하였다. 한편, 본 연구에서는 이러한 소재와의 비교 연구를 위하여 다공질 분말을 자기 조립 기술에 의해 합성하는 연구를 수행하였다.

다음 그림은 에멀전을 자기 조립틀로 활용하여 다공질 실리카 입자를 합성하는 과정을 개략적으로 나타낸 것이다. 에멀전은 유화 중합에 의해 합성된 폴리스티렌 라텍스 입자를 에탄올에 재분산한 뒤, TEOS 및 염산 수용액과 혼합하여 유화제인 Abil EM90이 용해된 헥사데칸과 혼합하고, 유화기(homogenizer)를 활용하여 전단 응력을 가하여 형성시킨 것이다. 이후 가열에 의해 에멀전의 액적의 증발 및 수축이 발생하게 되며, 액적의 크기 축소에 수반되는 모세관 힘에 의해 자기조립이 구현되게 된다. 이 과정에서 형성된 유무기 복합 입자를 고온에서 소성하면 주형 물질인 폴리스티렌 입자가 제거되고, 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자가 합성될 수 있다.

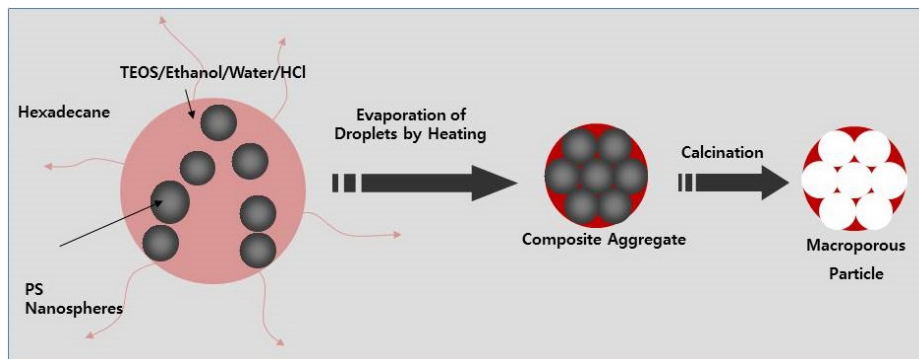


그림 43. 에멀전 자기조립틀을 활용한 다공질 실리카 입자의 제조 과정

다음 그림은 에멀전을 자기조립틀로 활용하여 합성한 다공질 실리카 입자의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 거대 기공을 갖는 실리카 입자가 구형으로 잘 형성되었음을 확인할 수 있다. 다음 그림의 SEM 이미지에 나타난 샘플은 670 nm의 입도를 갖는 폴리스티렌 입자를 주형 물질로 활용하여 제조한 다공질 실리카 입자이다. 이러한 다공질 세라믹 입자의 기공에 포함된 공기층에는 음파의 에너지가 흡수 및 소산될 수 있으므로, 흡음 소재로 활용할 수 있는 가능성을 타진하기 위하여 합성을 수행하였다. 아울러 그 측정 결과를 다공질 미세 섬유의 흡음 계수와 비교할 수 있도록 측정을 시행하였다.

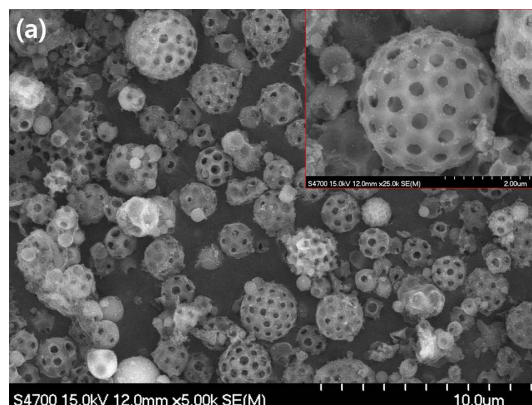


그림 44. 자기조립에 의해 합성된 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자의 SEM 이미지

한편, 본 연구에서는 액적을 제한 공간으로 활용하여 다공질 세라믹 입자를 합성하기 위하여 염화철(FeCl_2)을 전구체 물질로 활용한 뒤, 물에 용해시켜 폴리스티렌 입자와 합성하는 방식을 취하였다. 이러한 복잡 유체로 구성된 용액을 분무 건조시킨 뒤, 액적의 증발 및 수축에 의한 자기 조립을 유도하였으며, 그 결과 다음 그림의 좌측 SEM 이미지와 같은 샘플을 제조할 수 있었다. 자기조립체는 전체적으로

구형으로 형성되었으며, 우측의 확대된 SEM 이미지로부터 폴리스티렌 입자의 표면에 염화철의 전구체가 침적되어 있음을 확인할 수 있다.

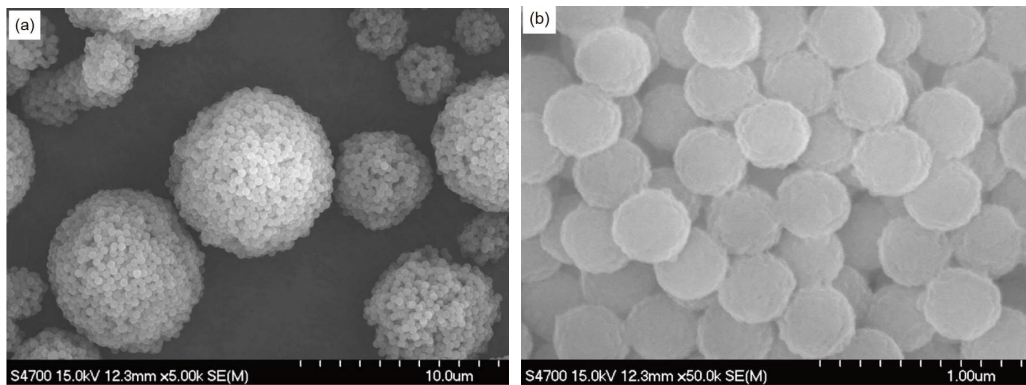


그림 45. 염화철과 폴리스티렌 입자를 분무 건조하여 합성한 구형 자기조립체의 SEM 이미지

한편, 다음 그림은 앞의 그림에서 제조된 샘플을 고온 소성하여 폴리스티렌 입자를 제거하고, 다공질 산화철 입자를 제조한 뒤 전자현미경 이미지를 얻은 것이다. 다음 그림 (a)의 경우 섭씨 500 도에서 소성한 결과이며, 그림 (b)의 경우 섭씨 780 도에서 소성한 다공질 산화철 입자의 주사전자현미경 이미지이다. 소성 온도가 섭씨 500 도로 비교적 낮은 경우에 비하여 섭씨 780 도로 높은 경우에는 결정립의 크기가 증대된 양상이 관찰되었다. 이는 다음 그림 (c)의 투과전자현미경 이미지로부터 더욱 자세히 확인할 수 있다.

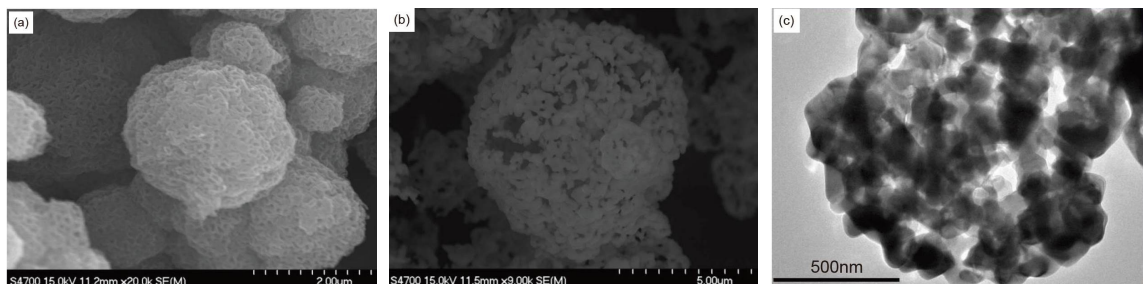


그림 46. 앞의 그림 샘플을 (a) 섭씨 500 도 및 (b) 섭씨 780 도에서 소성하여 얻은 다공질 산화철 샘플, (c)의 TEM 이미지는 (b) 샘플을 측정 한 것임.

○ 전기 방사에 의한 다공질 미세 섬유 흡음계수 측정 결과:

본 연구에서는 다공질 미세 섬유 소재를 전기 방사 기술에 의해 합성하여 이를 충전층의 형태로 제조한 뒤, 다공성 섬유에 포함된 공기의 흡음 특성을 활용한 흡음재 응용 기술을 확보하고자 하였다. 특히 다공질 미세 섬유를 실리카 등의 세라믹 소재로 합성하여 단열재의 내열 특성을 확보할 수 있는 장점을 취하고자 하였다. 다음 그림은 다공질 미세 섬유가 도포된 충전층에 입사된 음파가 기공 내의 진동 및 열의 형태로 흡수되어 소실되는 현상을 도식적으로 나타내고 있다.

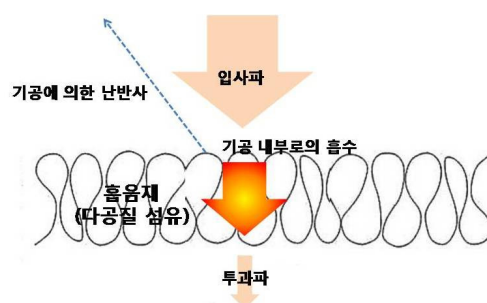


그림 47. 다공질 미세 섬유 충전층에 의한 흡음 특성의 부여 효과

흡음 계수(sound absorption coefficient)는 입사되는 음파의 에너지 대비 소재에 흡수되는 음파의 에너지의 비율로 다음과 같이 정의되며, 음파의 주파수에 의존하는 가변성을 보인다.

$$\alpha = \frac{\text{Absorbed Energy of Sound Wave}}{\text{Incident Energy of Sound Wave}}$$

폴리우레탄의 경우 최대 0.95의 흡음 계수를 갖지만 저주파수 대역에서는 더 작은 값을 갖으며, 내열 특성이 취약하므로 건축재료에 부적합할 수 있다. 흡음재에 입사된 음파는 재료를 구성하는 공기층 사이에서 진동하는 과정에서 마찰에 소산되거나 흡수되므로, 내부에 다수의 기공이 포함된 소재는 흡음 특성이 우수하다고 기대할 수 있다. 특히 본 연구에서 제조한 다공질 무기 섬유 표면에는 수십 내지 수백 나노미터 크기의 거대 기공(macropore)이 외부에 개방된 상태로 존재하므로, 입사된 음파의 열적 소산에 의한 흡수가 용이한 미세 구조를 보일 것으로 예상된다.

본 연구에서는 다공질 소재의 흡음 특성을 측정하기 위하여 '임피던스 튜브' 방식을 활용하였다. 이러한 측정 기기에서는 입사되는 음파의 주파수 대역에 따라 측정용 샘플의 크기가 달라지게 되므로, 본 연구에서는 다공질 소재를 담을 수 있는 홀더를 제작할 때 그 크기를 2 가지 종류로 달리 준비하였다. 한편, 본 연구에서 활용한 흡음계수 측정용 기기는 다음 사진과 같으며, '한국건설기술연구원'에서 보유 중인 장비를 직접 방문하여 활용하였다.



그림 48. 본 연구에서 활용한 흡음 계수 측정용 '임피던스 튜브' 기기의 실제 사진

다음 그림은 본 연구에서 활용된 흡음 계수 측정용 홀더의 모식도를 나타낸 것이다. 저주파 대역 및 고주파 대역에서 홀더의 직경 D 및 높이 H는 각각 다른 치수로 활용되었다. 다음 표는 흡음 계수 측정용 홀더의 치수 및 흡음 계수 측정이 적용되는 주파수를 정리한 것이다.

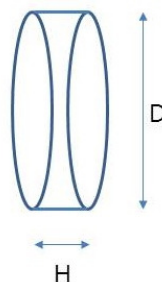


그림 49. 흡음 계수 측정용 홀더의 모식도

표. 흡음 계수 측정용 홀더의 치수 및 측정 주파수 대역

	D	H	측정 주파수 대역
작은 홀더	2.9 cm	1 cm	800 ~ 6,300
큰 홀더	5.9 cm	2 cm	100 ~ 800, 400 ~ 2,500

한편, 본 연구에서는 다양한 종류의 다공질 소재를 활용한 흡음 계수의 측정을 시도하였다. 구체적으

로, 전기 방사에 의해 제조된 '비다공성 실리카 미세 섬유' 외에 '거대 기공을 갖는 다공성 실리카 미세 섬유'의 흡음 특성의 측정을 시도하였다. 아울러 비교 연구를 위하여 'PVP 재질의 다공질 미세 섬유'와 '거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자'의 흡음 특성을 측정하였다.

다음 그림은 흡음 계수 측정에 활용한 샘플들의 실제 사진을 정리한 것이다. 왼쪽부터 순서대로 (i) PVP를 전기 방사한 사진, (ii) 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자를 흡음 계수 측정용 홀더에 충전시킨 뒤 찍은 사진, (iii) 전기 방사에 의해 합성된 비다공성 실리카 미세 섬유를 측정 홀더에 충전시켜 찍은 사진, (iv) 전기 방사에 의해 합성한 다공질 미세 섬유를 흡음 계수 측정용 홀더에 충전시켜 찍은 사진이다. PVP를 전기 방사한 샘플은 부직포와 유사한 외관을 보이나, 나머지 샘플들은 외관상으로는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 하지만 미세 구조의 차이는 분명할 것이며, 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자의 경우 다른 샘플들에 비하여 흘러내림이 적은 것으로 판단된다.

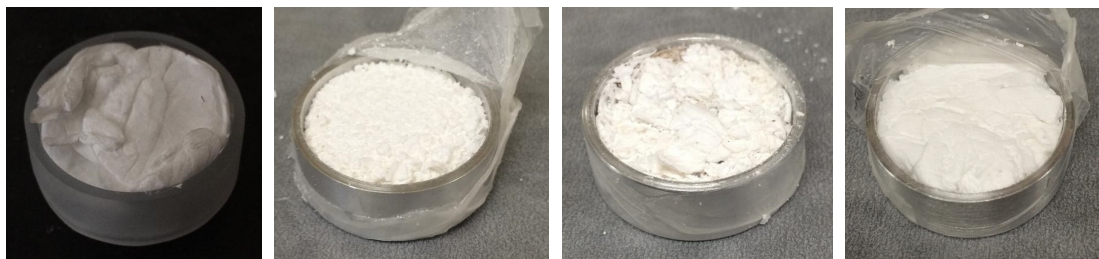


그림 50. 홀더에 충전된 흡음 계수 측정용 샘플의 사진. 왼쪽부터 순서대로 PVP를 전기 방사한 사진, 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자, 비다공성 실리카 미세 섬유, 다공성 실리카 미세 섬유.

한편, 본 연구에서는 흡음 계수 측정용 샘플 홀더의 부피를 측정하고, 그 내부에 충전된 흡음 소재의 질량을 측정하여 그 종류에 따른 겉보기 밀도를 계산하였다. 다음 표는 그 결과를 요약한 것이다.

표. 흡음 계수 측정용 샘플의 겉보기 밀도 측정 결과

샘플	겉보기 밀도	제조 방식
PVP 미세 섬유	0.07 g/cm ³	전기 방사
비다공성 실리카 미세 섬유	0.08 g/cm ³	전기 방사
다공질 실리카 미세 섬유	0.138 g/cm ³	전기 방사
다공질 실리카 입자	0.131 g/cm ³	액적을 활용한 자기 조립

다음 그림은 전기 방사에 의해 제조된 2 가지 샘플의 흡음 계수 측정 결과를 그래프로 정리한 것이다. 좌측은 PVP 재질의 미세 섬유의 흡음 계수 측정 결과이며, 우측은 방사 용액에 TEOS를 용해시켜 전기 방사하여 제조한 비다공성 실리카 미세 섬유를 활용하여 흡음 계수 측정 결과를 나타낸다. PVP 미세 섬유를 전기 방사에 의해 제조한 경우에는 중고주파 대역에서 최대 흡음 계수가 1에 가까운 수치까지 구현됨을 확인할 수 있다. 실리카 재질의 비다공성 미세 섬유의 경우 중고주파 대역에서의 흡음 계수가 0.8을 약간 하회하는 수준으로 비교적 높게 측정되었음을 확인할 수 있다. 저주파 대역에서 흡음 계수가 낮은 수치를 보이는 점은 개선해야 할 사항이며, 고주파 대역에서 흡음 계수가 본 과제의 목표치인 0.9를 약간 하회하는 결과 또한 개선해야 할 점으로 판단된다. 이를 위하여 본 과제에서는 다음과 같은 대안을 제시하였다.

(i) 흡음계수는 흡음층의 두께가 늘어날수록 높은 수치로 개선될 수 있으므로, 흡음 계수 측정용 홀더를 더욱 두꺼운 수치로 제작하고, 내부에 더욱 많은 양의 다공질 미세 섬유를 충전시킨다.

(ii) 흡음계수 측정용 홀더에 다공질 미세 섬유를 충전하여 내부의 공기층을 다수 확보하고, 이를 활용하여 음파 에너지의 흡수 및 소산을 촉진시킨다.

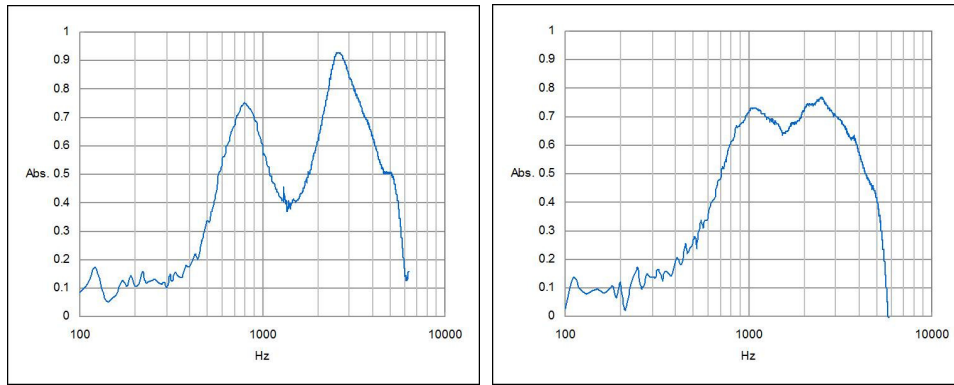


그림 51. (좌) PVP 미세 섬유의 흡음계수 측정 결과 (우) 비다공성 실리카 미세 섬유의 흡음 계수 측정 결과.

한편, 다음 그림의 좌측 그래프는 700 nm의 입경을 갖는 폴리스티렌 입자를 주형으로 활용하여 전기 방사에 의해 합성한 거대 기공을 갖는 실리카 재료의 미세 섬유에 대한 흡음 계수 측정 결과이다. 비다공성 실리카 미세 섬유의 흡음 계수에 비하여 고주파 대역의 흡음 계수가 최대 0.9 까지 증가하였음을 확인할 수 있다. 이는 실리카 재료의 미세 섬유 내부에 거대 기공이 형성되어 공기층에 의해 음파의 에너지가 흡수되거나 소산되어 나타난 현상으로 해석된다. 한편, 다음 그림의 오른쪽 그래프는 입경 700 nm를 갖는 폴리스티렌 입자를 주형으로 활용하여 합성한 거대 기공을 갖는 실리카 입자를 활용한 흡음 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 다공질 입자의 경우 미세 섬유에 비하여 전체적으로 고주파 대역에서의 흡음 계수는 낮음을 확인하였다. 이는 다공질 입자의 충전율이 미세 섬유에 비하여 더 높기 때문에, 내부의 공기층이 차지하는 비율이 작아졌기 때문으로 해석된다.

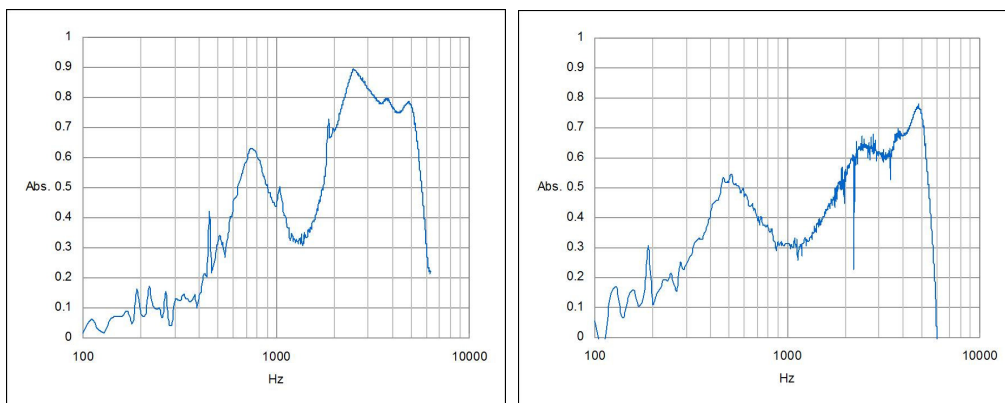


그림 52. (좌) 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 흡음 계수 측정 결과, (우) 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자의 흡음 계수 측정 결과

한편, 다음 그림은 거대 기공을 갖는 실리카 입자와 거대 기공을 갖는 실리카 미세 섬유의 충전층을 조합하여 흡음 계수를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 미세 섬유만을 활용한 경우에 비하여 고주파 대역에서의 흡음 계수는 큰 변화가 없지만, 중주파수 대역에서의 흡음 계수는 향상되었음을 확인할 수 있다.

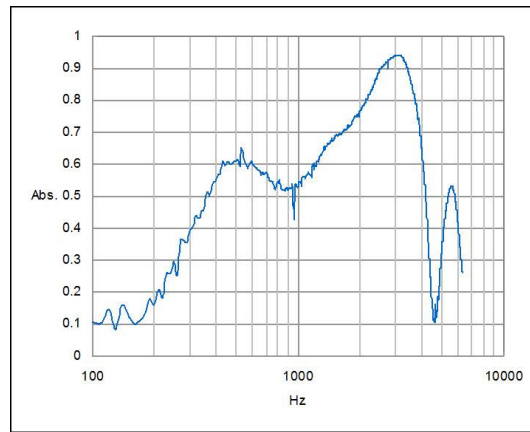


그림 53. 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자와 다공질 실리카 미세 섬유의 흡음층을 결합하여 측정한 흡음 계수 그래프

한편, 다음 그림은 거대 기공을 갖는 실리카 입자와 PVP 미세 섬유의 총진층을 조합하여 흡음 계수를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 미세 섬유만을 활용한 경우에 비하여 흡음 계수는 다소 감소하였으나, 중고주파 대역에서의 흡음 계수는 대체적으로 균일한 값을 갖게 됨을 확인하였다.

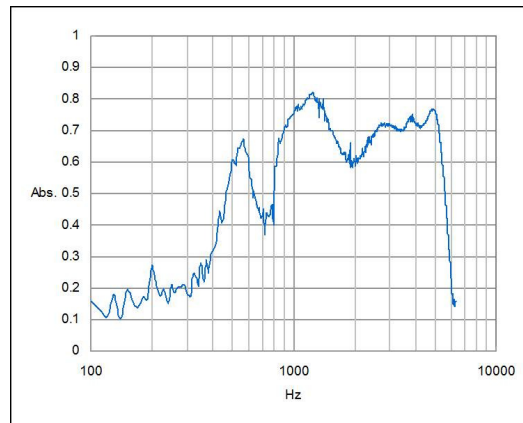


그림 54. 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자와 PVP 미세 섬유의 흡음층을 결합하여 측정한 흡음 계수 그래프

본 연구에서 흡음 소재로 활용한 다공질 미세 섬유는 직경 수백 나노 미터 급의 PS 입자를 주형 물질로 활용하여 제조된 거대 기공을 갖는 다공질 무기 소재이다. 흡음 소재로 활용하기 위해서는 음파의 소실이 극대화되어야 하므로 내부에 공기층이 다수 포함되어야 한다. 이를 위해 본 연구에서 유도한 방식은 거대 기공(macropore)을 미세 섬유의 내부에 포함시키는 방안이지만, 더 작은 크기의 중간 세공(mesopore)이 포함될 경우 저주파 대역에서의 흡음 계수가 증진되는 효과가 기대될 수 있다. 따라서, 전기 방사에 활용되는 방사 용액에 PS 입자 뿐 아니라 블록 공중합체와 같은 중간 세공을 형성시키기 위한 주형 물질을 함께 활용하여 방사 공정을 수행할 경우 흡음 성능이 극대화된 흡음 소재의 제조가 가능하리라 예상된다.

본 연구에서는 다공질 소재의 흡음 계수를 평가하기 위하여 임피던스 튜브 방식을 활용하였으나, 흡음 특성을 평가하기 위한 다양한 방식이 개발된 바 있다. 본 연구에서는 실험실 수준에서 제조 가능한 작은 시편에 적용하기 용이한 측정 방식인 임피던스 튜브를 활용한 two microphone 방식을 활용하였으나, 작은 흡음 계수를 갖는 샘플에 대해 측정에 오차가 발생할 수 있다는 점과 음파의 반사를 제대로 고려하기 어려울 수 있다는 단점을 안고 있다. 이 방식은 마이크로폰의 두 지점간의 음압도를 활용하여 흡음 계수를 측정하는 방식으로, 흡음재에 수직으로 입사되는 음의 특성만을 조사할 수 있다는 한계가 있다. 따라서, 본 연구에서 활용된 흡음 계수의 측정 방법에는 (1) 작은 흡음 계수의 측정에 한계가 있으며, (2) 음파의 반사에 따른 흡음 계수 측정의 오차가 가능하며, (3) 흡음재에 수직으로 입사되는 음

파에 대한 특성만을 측정할 수 있다는 본 연구의 분석의 한계를 명확히 하고자 한다.

그 밖에 잔향실험법의 경우 시료를 넣은 상태와 넣지 않은 상태의 잔향 시간차를 활용하여 흡음 계수를 산출하는 방식이며, 측정 시스템을 구현하기 위하여 넓은 잔향실이 요구된다는 단점을 보이므로 본 연구에서는 고려되지 못하였다.

○ 전기 방사에 의해 다공질 미세 섬유를 활용한 발수 코팅층의 제조

흡음재의 흡음 특성은 건축물의 수분이 흡음층에 흡수될 경우 저하될 우려가 있다. 즉, 다공질 미세 섬유 내부에 포함된 기공층에 수분이 침투되어 음파의 에너지 흡수가 저하될 가능성이 있는 것이다. 본 연구에서는 이를 방지하기 위하여 다공질 나노 섬유의 표면을 실란 커플링제와 같은 소수성 물질로 화학적인 처리를 수행하고, 연잎 효과(Lotus effect)와 같은 자연 모사 원리를 적용하여 발수 처리를 수행하는 공정을 개발하였다. 이를 통하여 흡음층의 발수력을 높여 내구성이 우수한 흡음재로 활용될 수 있는 기술을 개발하고자 하였다. 다음 그림은 이러한 발수 처리 공정의 개략도를 나타내고 있다.

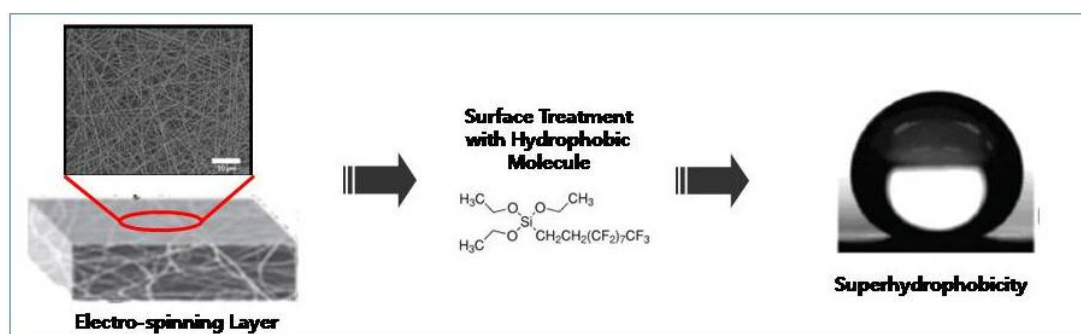


그림 55. 다공질 무기 섬유의 발수 처리 과정의 개략도

본 연구에서는 전기 방사 공정에 의해 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유를 제조하였다. 방사 용액은 PVP와 TEOS(tetraethylorthosilicate), PS 입자를 에탄올에 혼합하여 소량의 염산 수용액을 첨가하여 교반을 30 분간 수행하여 제조하였다. PVP의 첨가는 시린지에 공급되는 용액의 점도를 증가시켜 분무(spray)가 아닌 방사(spining) 공정을 적용할 수 있도록 유도하는 물질로, 분자량은 360,000 g/mol인 시료를 활용하였다. 이후 소성 공정을 진행하여 PS 입자의 제거 및 거대 기공의 형성과 세라믹 전구체의 산화물로의 전환을 유도하였는데, 다음 그림 (a)는 섭씨 500 도에서의 소성을 수행하기 전후의 FT-IR 분석 결과를 나타내고 있다. 소성 전에는 유무기 복합물로 존재하는 섬유 내부에 PVP와 PS 입자가 존재하므로, 이러한 물질에 유래한 피크가 다수 관찰됨을 확인할 수 있다. 소성 후에는 이러한 피크들이 대부분 사라지게 되는데, 이는 고온 소성에 의해 고분자 물질들이 제거되기 때문이다. 하지만 소성 후에도 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 의 파수에서는 강한 피크가 관찰되는데, 이는 산화규소(실리카)에 의해 나타나는 피크로서 열처리 결과 다공질 실리카 미세 섬유가 형성되었음을 확인할 수 있다. 다음 그림 (b)는 전기 방사 후에 얻어진 샘플의 열분석(TGA) 결과를 나타내고 있으며, 섭씨 450 도 부근에서 대부분의 유기물들이 제거됨을 중량 감소에 의해 확인할 수 있다.

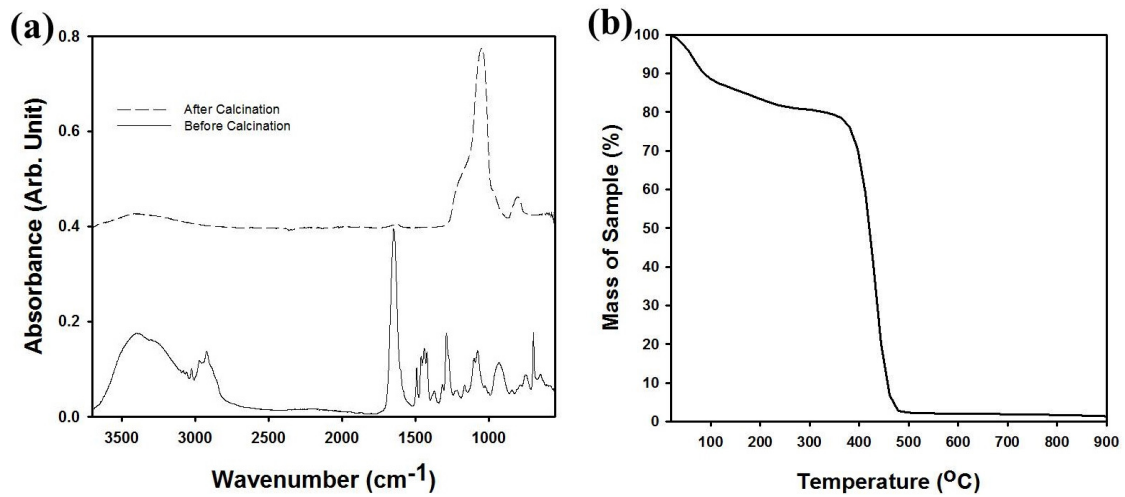


그림 56. (a) 전기 방사된 샘플의 소성 전과 후의 FT-IR 분석 결과. (b) 거대 기공을 갖는 실리카 재질의 다공질 미세 섬유 TGA 분석 결과.

다음 그림은 섭씨 500 도에서 열처리 결과 형성된 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 SEM 이미지를 나타내고 있다. 내부에 다수의 거대 기공(macropore)이 존재하는 섬유가 큰 증황비를 갖는 다공체의 형상으로 잘 제조되었음을 확인할 수 있다.

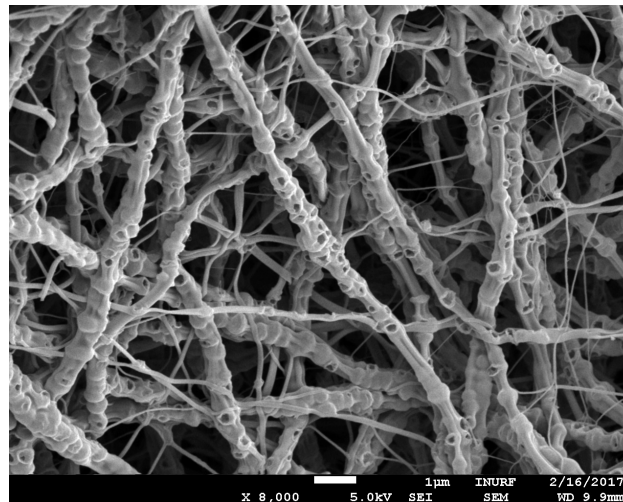


그림 57. 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 SEM 이미지

본 연구에서는 실란 커플링제인 (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl) triethoxysilane를 1 부피 %로 메탄올에 혼합한 뒤, 전기 방사로 제조한 샘플을 혼합액에 3 시간 동안 침적시키고, 건조를 거쳐 발수 처리된 표면을 형성시켰다. 이러한 표면에 물방울을 떨어뜨렸을 때, 다음 그림과 같이 물이 표면에 퍼지지 않고 구형의 방울 모양을 유지하는 것을 확인하였으며, 실란 커플링제로부터 유래하는 불소가 다공질 미세 섬유에 처리되어 연잎 효과에 의한 발수 처리에 의해 나타난 결과로 해석된다. 한편, 다음 그림의 왼쪽 사진은 증류수에 로다민 B를 녹여 착색시킨 물방울에 대한 초발수 표면의 사진이며, 오른쪽 이미지는 일반적인 증류수를 초발수 표면에 한 방울 떨어뜨린 것이다. 아래 두 사진을 통해 물방울의 접촉각은 170도에 가까운 것으로 추정된다.

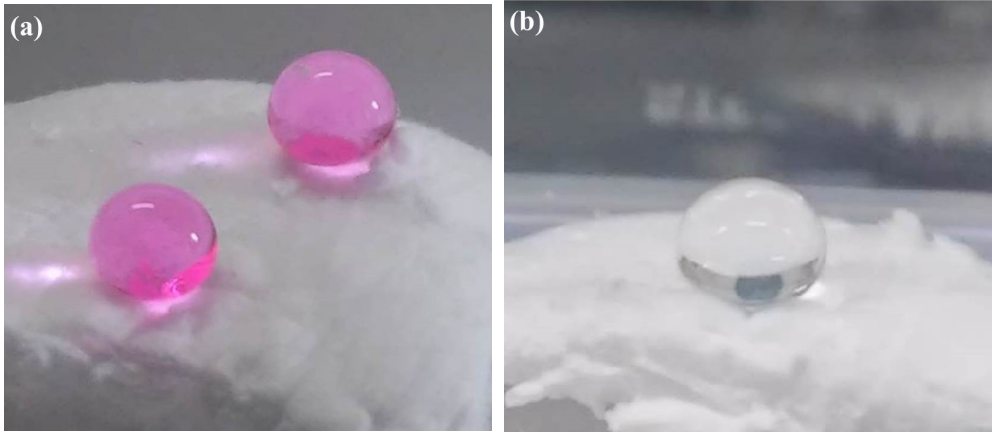


그림 58. 거대 기공을 갖는 실리카 재료의 다공질 미세 섬유를 발수 처리 후 물방울을 떨어뜨린 사진

○ 전기 방사 공정의 관찰을 위한 vision system의 구축

본 연구의 2차년도에는 전기 방사 공정을 수행하는 과정에서 금속 tip에서 방사되는 spinneret의 형상을 관찰하기 위하여 vision system을 구축하였다. 다음 그림과 같이 시린지 펌프를 통해 방사 속도를 일정하게 유지하고, tip의 인근에 CCD 카메라를 설치하여 tip에서 방사되는 양상을 직접 관찰할 수 있도록 조치하였다. CCD 카메라의 이미지는 실시간으로 컴퓨터를 통해 관찰할 수 있으며, 동영상으로도 관찰 결과를 저장할 수 있도록 시스템을 구축하였다.

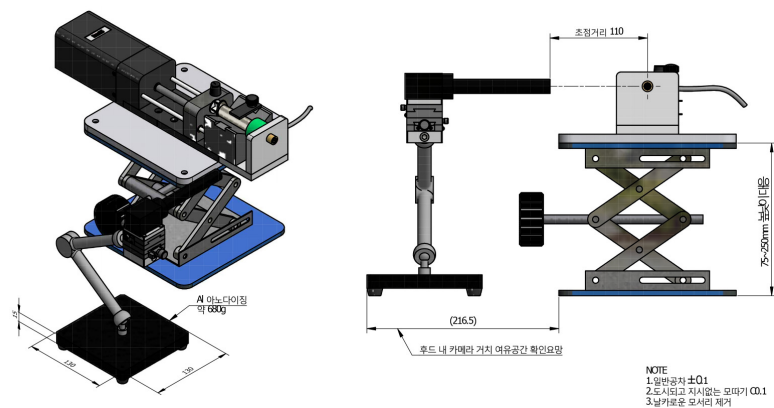


그림 59. 전기 방사의 토출 부위를 관찰할 수 있도록 구축한 vision system의 개요도

한편, 다음 그림은 전기 방사 과정에서 금속 tip의 말단부에서 방사되는 양상을 vision system을 활용하여 촬영한 관찰한 이미지이다. 시린지 펌프에 의해 금속 tip으로 방사 용액의 연속적인 공급이 진행되는 동안 고전압 인가에 의해 얇은 형태의 spinneret이 우측 방향으로 연신되고 있음을 확인할 수 있으며, 이는 PVP와 같은 고분자 물질이 방사 용액에 용해되어 탄성이 유지되기 때문으로 예상된다.

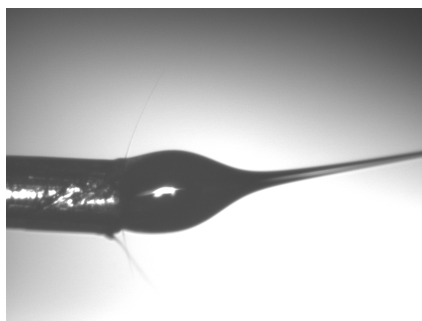


그림 60. 전기 방사 중 vision system에 의해 관찰된 금속 tip 말단부의 spinneret의 이미지

○ PS 입자의 크기에 따른 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 합성 결과

본 연구에서는 방사 용액에 포함되는 구형 폴리스티렌 입자의 크기를 585 nm, 680 nm, 1 μ m로 바꾸어서 전기 방사 공정을 수행하였다. 이러한 폴리스티렌 입자들은 분산 중합 방식에 의해 합성되었으며, 그 결과 다음 SEM 이미지와 같은 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유가 합성될 수 있음을 확인하였다. 1 마이크로미터 수준의 두께를 갖는 무시 섬유가 합성되었으며, 주형물질의 크기가 커질수록 섬유의 두께 방향으로 포함된 거대 기공의 수가 감소하는 양상을 확인할 수 있다. 이를 통해 실리카 재질의 다공질 미세 섬유의 거대 기공 크기가 방사 용액의 준비단계로부터 제어될 수 있음을 확인하였다.

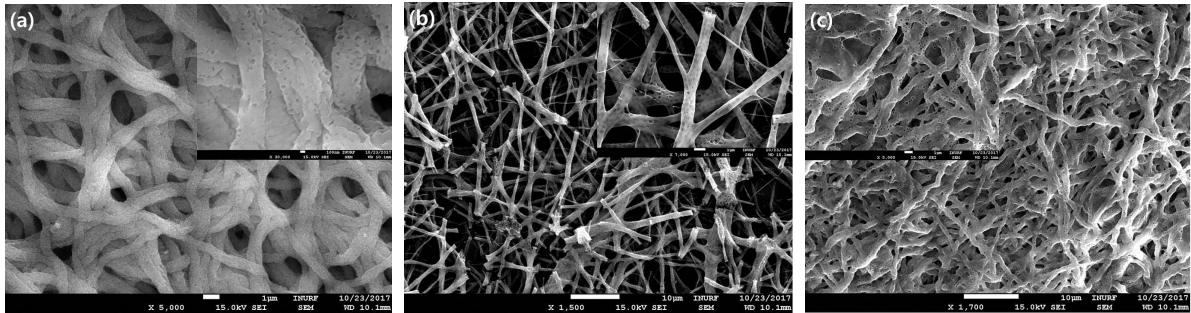


그림 61. PS 입자의 크기를 달리하여 합성한 거대기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 SEM 이미지 (좌) PS 585 nm, (중) PS 680 nm, (우) PS 1 μ m

○ 회전 실린더 시스템을 활용한 전기 방사 공정에 의한 다공질 미세 섬유의 제조

본 연구에서는 회전 실린더 시스템을 활용하여 전기 방사에 의한 다공질 미세 섬유를 제조하였다. 실리카 재질에 대하여 해당 실험을 수행하였으며, 다음 그림은 회전 드럼을 활용한 전기 방사 시스템의 개략도 및 사진을 나타낸 것이다.

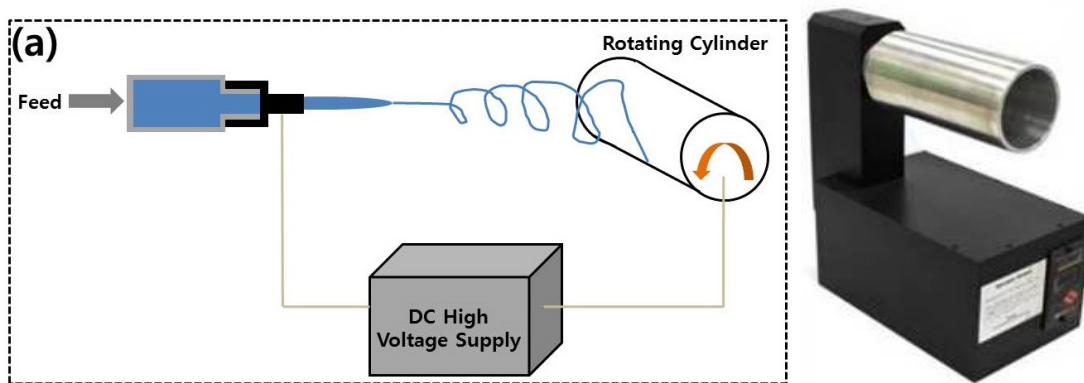


그림 62. 회전 실린더를 활용한 전기 방사 시스템의 개략도(좌) 및 회전 드럼의 사진(우)

다음 그림은 드럼의 회전 속도를 90 및 130 rpm으로 하였을 때 제조된 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 주사전자현미경 이미지를 나타내고 있다. 두 결과 모두 회전 실린더 시스템에 의해 잘 정의된 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 섬유가 성공적으로 제조되었음을 나타내는 결과이다. 본 연구에서는 90 및 130 rpm 외의 다른 조건에서도 유사한 실험을 수행하였으나, 회전 속도가 너무 빠른 경우에는 전기 방사 공정이 제대로 이루어지지 못하였다. 이는 빠른 회전에 의해 collector에 방사되는 물질들이 되튀겨 나가는 현상에 의해 발생한 결과로 파악된다.

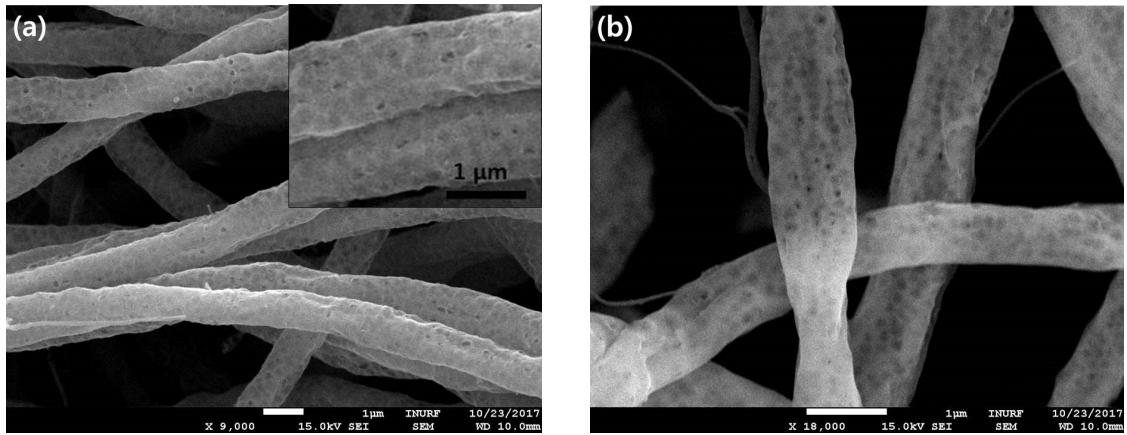


그림 63. 회전 드럼을 활용하여 전기 방사에 의해 제조된 실리카 재질의 다공질 미세 섬유 SEM 이미지.
(좌) 90 rpm, (우) 130 rpm.

한편, 다음 그래프는 앞의 그림에서 130 rpm의 드럼 회전 조건에서 제조된 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 엑스선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다. 다공질 타이타니아 미세 섬유와 달리 결정상이 없는 비정질 실리카(amorphous silica)가 제조되었음을 확인할 수 있다.

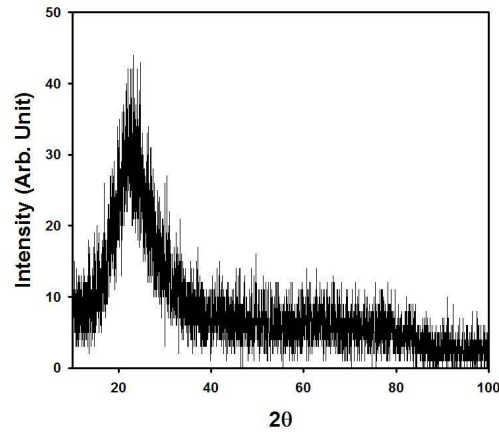


그림 64. 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 XRD 분석 결과

본 연구를 통해 제조된 비정질 실리카 입자는 녹는점이 섭씨 1600 도 이상이며 인화성 물질이 아니므로, 발화점 또는 인화점(flash point)이 측정 불가능한 세라믹 소재이다[SMA Mineral, Safety Data Sheet]. 따라서 단열 소재로 활용될 경우 내열 특성의 확보가 자연스럽게 이루어질 수 있으며, 기존의 고분자 폼 등의 유기 계열 단열 소재에 비하여 화재 발생 시 유리하다는 장점이 기대된다. 다음 그림은 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 TGA(thermal gravimetric analysis) 분석 결과로써, 섭씨 900 도까지 가열하더라도 질량 변화가 거의 없음을 확인할 수 있으며, 열적 안정성이 내열 세라믹 소재임을 확인할 수 있다. 섭씨 100 도 근방에서 약간의 질량 감소가 측정된 이유로는, (1) 다공질 소재의 내부에 포함된 수분에 기인하거나, (2) 실리카 소재의 표면에 존재하는 하이드록실기가 가열 과정에서 이탈되어 나타나는 무게 감소로 예상된다.

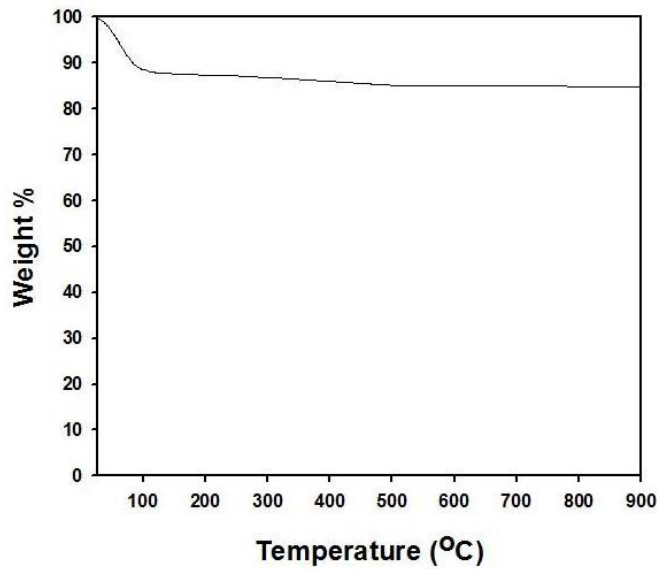


그림 65. 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유 TGA 분석 결과

한편, 본 연구에서는 회전 드럼을 활용한 전기 방사 공정을 110, 150, 170 rpm에서도 진행하였으며, 다음 그림과 같은 다공질 실리카 미세 섬유를 제조할 수 있었다. 무기 섬유의 표면에서부터 기공이 간신히 관찰 가능하지만, 구형의 폴리스티렌 입자의 제거에 의해 구형의 거대 기공이 잘 형성되었을 것임을 예상할 수 있다.

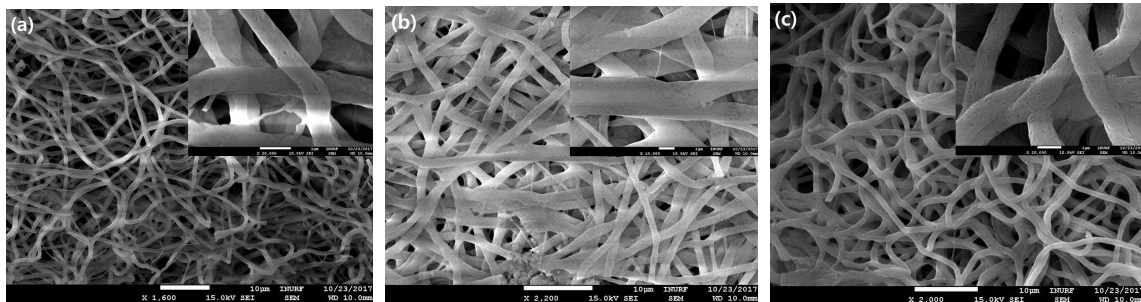


그림 66. 회전 드럼을 활용하여 전기 방사에 의해 제조된 실리카 재료의 다공질 미세 섬유의 SEM 이미지. (좌) 110 rpm, (중) 150 rpm, (우) 170 rpm.

한편, 본 연구에서는 다공질 실리카 미세 섬유 외에, 다공질 타이타니아 미세 섬유의 합성을 회전 드럼을 활용하여 수행하였다. 방사 용액의 조성으로 TDIP, PVP, 에탄올 및 소량의 염산 수용액을 활용한 점을 제외하고는 다공질 실리카 미세 섬유의 합성과 동일한 공정으로 진행하였다. 다음 그림은 90, 110, 130 rpm에서 제조된 다공질 타이타니아 미세 섬유의 합성 결과를 나타내는 SEM 이미지이며, 각각의 조건에서 거대 기공을 갖는 무기 섬유가 성공적으로 제조될 수 있음을 확인할 수 있다.

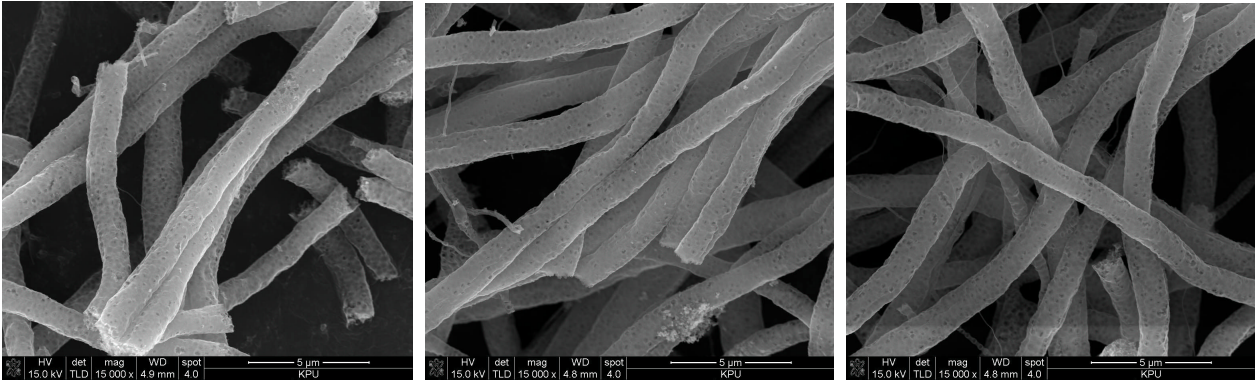


그림 67. 회전 드럼을 활용하여 제조된 거대 기공을 갖는 다공질 타이타니아 미세 섬유 SEM 이미지. (좌) 90 rpm, (중) 110 rpm, (우) 130 rpm

본 연구에서 다공질 미세 섬유의 합성을 위한 공정 조건을 상세히 기술할 필요가 있다. 우선 방사 용액의 제조를 위한 조건은 다음 표와 같다. 중합된 고분자 라텍스 입자 분산액을 원심분리하여 얻은 고형분에 에탄올에 새로 첨가하고 sonication에 의해 응집된 입자들을 재분산시킨다. 이 용액에 PVP를 첨가하여 용해시킨 뒤, TEOS와 같은 세라믹 전구체 물질과 염산 수용액을 첨가하여 교반하는 방식으로 방사 용액을 제조한다.

표. 방사 용액의 제조 조건

성분	함량
PS 입자 분산액 (분산매: 에탄올)	7 mL
PVP (PVP360, 분자량 360,000 g/mol)	1 g
세라믹 전구체 (TEOS)	2 mL
염산 수용액 (0.01 N)	0.67 mL

위와 같은 성분 물질들이 혼합된 방사 용액을 60 분 동안 교반하면서 aging을 완료한다. 이 후 전기 방사를 위해 방사 용액을 시린지에 주입한 뒤, 시린지 펌프를 통해 금속 tip에 250 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 속도로 공급한다. 이와 동시에 high voltage power supply에 12 kV의 전압을 공급하여 방사가 진행되도록 하며, 금속 tip과 10 cm 떨어진 평판형 또는 drum collector에 방사된 기능성 복합 무기 섬유를 포집한다. 이렇게 제조된 방사 결과물을 고온 소성을 통해 다공질 미세 섬유의 형태로 변환시키기 위하여 상온에서 섭씨 500 도까지 8 시간 동안 서서히 가열한 뒤, 섭씨 500 도에서 5 시간 동안 열처리를 통해 PS 입자를 제거하고 거대 기공을 형성시키는 방식을 취하였다.

○ 거대 기공 및 중간 세공을 동시에 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 제조

본 연구에서는 주형 물질로 고분자 라텍스 입자와 블록공중합체인 Pluronic F127을 동시에 활용하여 방사 용액을 제조하고, 전기 방사 공정을 적용하여 거대 기공과 중간 세공을 동시에 갖는 다공질 실리카 미세 섬유를 합성하였다. 다음 그림은 이러한 과정을 거쳐 제조된 계층적 기공 구조의 다공질 실리카 미세 섬유의 주사전자현미경 이미지를 나타낸 것이다. 거대 기공의 존재는 SEM 이미지를 통해 명확히 식별이 가능하지만, 중간 세공은 크기가 50 nm 이하이므로 SEM 관찰로는 식별이 어려움을 알 수 있다.

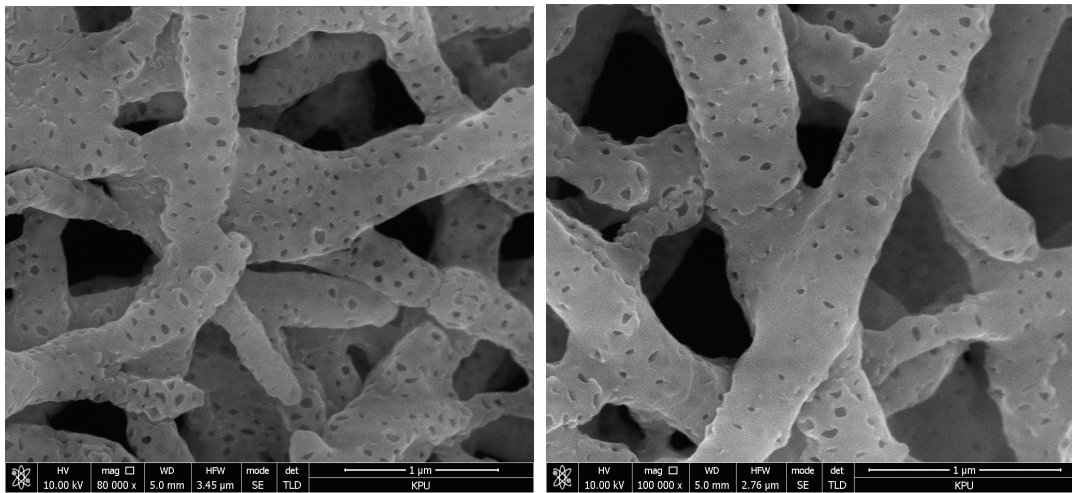


그림 68. 거대 기공 및 중간 세공을 동시에 갖는 다공질 실리카 미세 섬유 SEM 이미지

한편, 본 연구에서는 거대 기공 및 중간 세공을 동시에 갖는 다공질 실리카 미세 섬유에 대한 비표면적 및 기공 크기 분석을 수행하였다. 다음 그래프는 비표면적을 측정하기 위한 BET 분석 결과로, $429.31 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 단위 질량당 표면적을 갖음을 확인할 수 있다. 아울러 기공 크기 분포의 경우 2.6 nm 의 중간 세공을 갖음을 확인할 수 있다. 50 nm 이상의 거대 기공은 BET 분석법에 의해 얻어질 수 없으므로, 다음 그림의 오른쪽 분석 결과는 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유에도 중간 세공이 혼재함을 시사하는 결과이다.

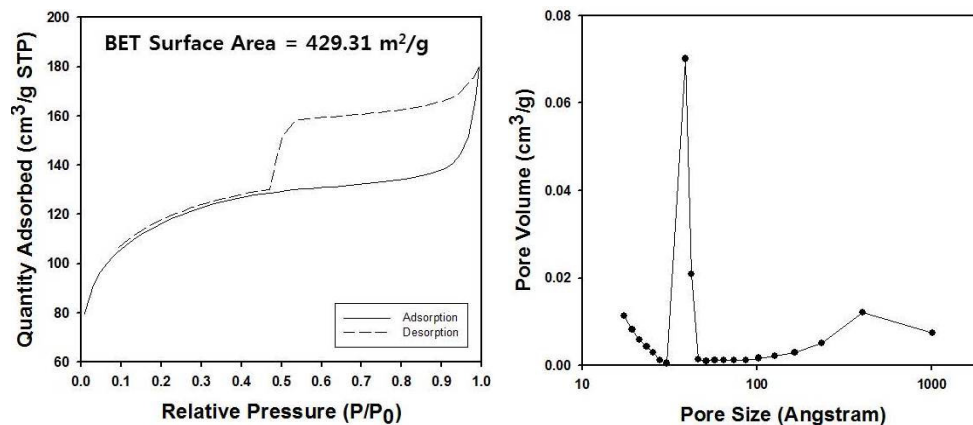


그림 69. 거대 기공 및 중간 세공을 동시에 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 BET(좌) 및 기공 크기 분포 분석 결과(우)

○ 탭밀도 측정기를 활용한 분말 소재의 밀도 측정

본 연구에서는 탭밀도 측정기를 활용하여 다공질 미세 섬유 및 다공질 분말 소재의 밀도를 측정하였다. 다공질 소재의 밀도 값은 다음과 같은 열전도도(k)를 구하는 식에 필요하기 때문에 측정을 통해 도출되어야 한다. 다음 식에서 laser flash 분석 방식에 의해 측정된 열확산계수 α 와 DSC 방식으로 측정된 열용량 C_p 의 값을 알게 되면, 탭밀도 측정기를 활용하여 측정된 분말 소재의 밀도 ρ 로부터 열전도도 k 를 유추할 수 있다.

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$$

분말 소재의 일반적인 겉보기 밀도의 측정은 메스실린더와 저울 만으로도 가능하지만, 이러한 방식으

로 측정된 겉보기 밀도는 열전도도 값의 정확한 측정에 오차를 수반하게 된다. 따라서 본 연구에서는 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유에 대한 밀도를 측정하기 위하여 탭밀도 측정기를 활용하였다. 다음 그림은 본 연구에서 활용된 탭밀도 측정기의 사진을 나타낸 것으로, 측정기에 부착된 메스 실린더가 빠른 속도로 진동하면서 실린더 내부의 분말이 충전되고, 겉보기 밀도와는 다른 밀도값이 측정되게 되는 원리이다.



그림 70. 본 연구에서 활용된 탭밀도 측정기의 사진

한편, 본 연구에서는 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유에 대하여 다음과 같은 측정 결과를 얻었으며, 열전도도는 0.007 W/mK으로 측정되었다. 이는 에어로겔 등의 다공질 소재에 비하여 낮은 수치로써, 전기 방사 및 콜로이드 자기 조립 기술을 조합하여 제조된 다공질 실리카 미세 섬유는 매우 우수한 단열 특성을 보임을 기대할 수 있다.

Density	Heat Capacity	Thermal Diffusivity	Thermal Conductivity
0.138 g/cm ³	1.082 J/(g•K)	0.048 m ² /s	0.007 W/(m•K)

한편, 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유의 기공도(porosity)는 다음 식에 의해 계산될 수 있다. Bulk silica의 밀도는 2.265 g/cm³이므로, 본 연구에서 제조된 다공질 실리카 미세 섬유의 기공도는 94.8 %로 측정되었다. 이렇듯 고기공도를 갖는 다공질 실리카 미세 섬유는 내부에 많은 공기층을 함유하고 있으므로, 낮은 열전도도에 의한 단열 특성 뿐 아니라, 입사되는 음파의 흡수에 의한 높은 흡음 계수를 유지할 것임을 예상할 수 있다.

$$Porosity = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_b}\right) \times 100$$

○ 전기 방사에 의한 중공 섬유의 합성 결과

본 연구에서는 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유 외에도, 파이프와 같은 형상으로 내부가 비어 있는 중공 실리카 섬유를 전기 방사 기술에 의해 합성하였다. 다음 그림과 같은 dual nozzle을 활용하여 안쪽 노즐에는 미네랄 오일을 공급하고, 바깥쪽 노즐에는 TEOS, PVP, 에탄올 및 소량의 염산 수용액을 공급하여 전압을 인가한 후 전기 방사 공정을 수행하였다. Dual nozzle을 활용한 전기 방사 공정의 토출 과정의 개략도는 다음 그림에 나타내었다.

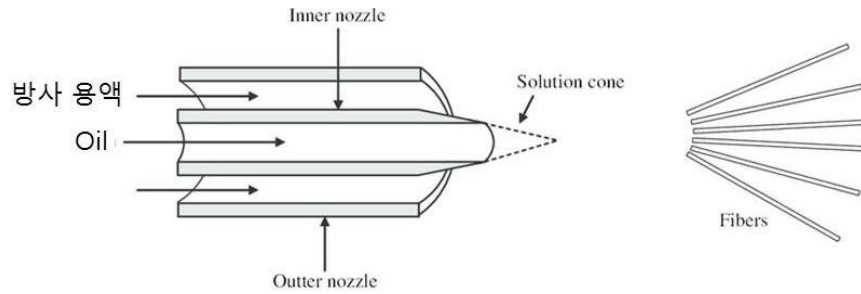


그림 71. Dual nozzle을 활용한 중공 실리카 입자의 합성 과정(개략도)

이러한 과정으로 제조된 샘플을 섭씨 500 도에서 고온 소성하여 다음 주사전자현미경 이미지와 같은 중공 실리카 입자를 합성할 수 있었다. 다음 왼쪽 그림을 통해 두께가 약 1 마이크로미터에 해당하는 실리카 미세 섬유가 전기 방사에 의해 합성되었음을 알 수 있으며, 다음 우측 그림과 같이 내부가 비어 있는 중공 실리카 섬유(hollow silica fiber)가 형성되었음을 확인할 수 있다.

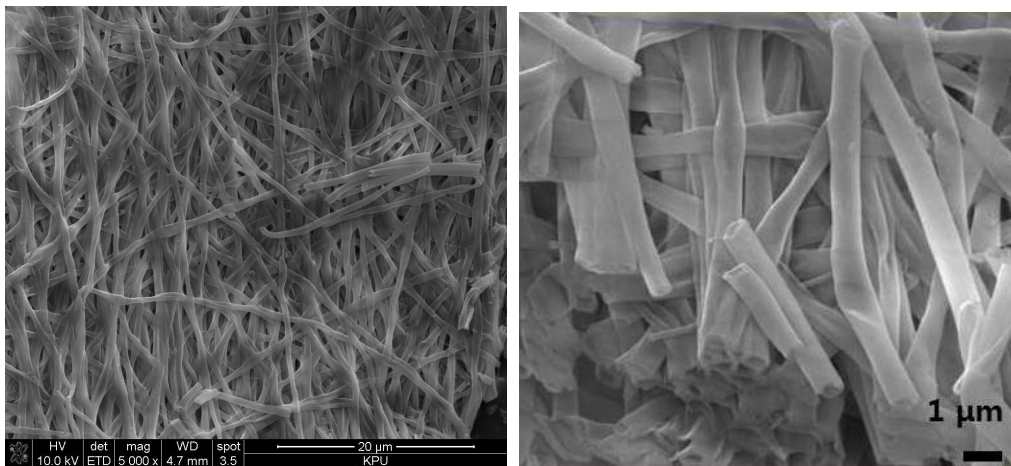


그림 72. 전기 방사에 의해 제조된 중공 실리카 미세 섬유의 SEM 이미지

○ 다중 팁을 활용한 전기 방사에 의한 다공질 미세 섬유의 제조

통상적인 전기 방사 공정은 단일 팁을 활용하여 수행되지만, 본 연구에서는 방사 효율을 높이기 위하여 다중팁을 활용한 전기 방사 공정을 수행하였다. 다음 그림과 같이 5 개가 배열된 multi-nozzle을 활용하였으며, 다수의 팁으로부터 토출되는 다공질 미세 섬유의 제조가 전기 방사 공정을 통해 가능하였다.



그림 73. 5 개의 노즐이 부착된 multi-tip의 사진

다음 그림의 오른쪽에 있는 평판형 collector에 도포되는 전기 방사 생성물의 이미지에는 5 개의 spot 이 관찰되는데, 이를 통해 5 개의 노즐로부터 방사가 원활하게 이루어짐을 확인할 수 있다.



그림 74. 다중 노즐을 활용한 전기 방사 공정 시스템의 사진

한편, 다음 그림은 5 개의 tip이 결합된 multi-nozzle에서 방사 용액의 공급과 동시에 고전압을 인가한 경우 형성된 다수의 spinneret을 나타내고 있다. 다수의 tip에서부터 방사되는 양상이 vision system에 의해 명확하게 관찰될 수 있음을 확인할 수 있다.



그림 75. Multi-nozzle에서 방사되는 다수의 spinneret

본 연구에서는 5 개의 multi-tip을 회전 드럼과 결합하여 전기 방사 공정을 수행하였으며, 90 rpm에서 drum collector를 회전시키면서 전압 인가에 의해 공급 용액을 방사하였다. 다음 그림은 그 결과 제조된 거대기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유유 SEM 이미지를 나타내고 있다.

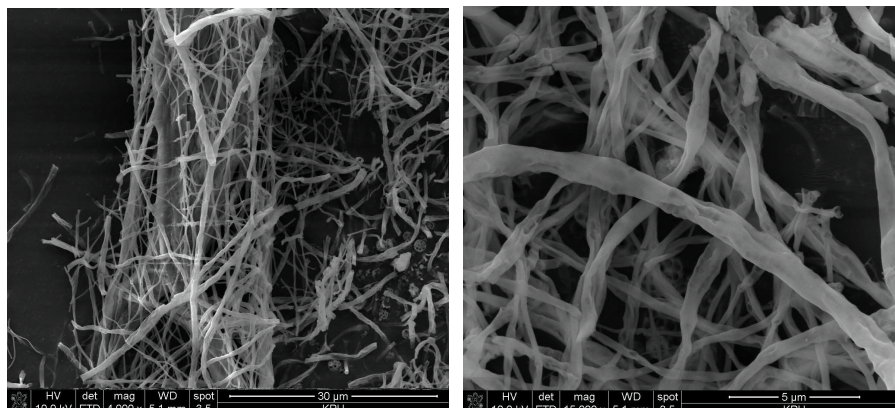


그림 76. Multi-tip에 의해 제조된 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 미세 섬유유 SEM 이미지

위 샘플의 제조에는 시린지 펌프를 활용한 방사 용액의 공급 속도가 90 $\mu\text{L}/\text{min}$ 로 유지되었으며, 시간당으로 환산할 경우 5.4 mL/min의 공급 속도로 가동되면서 전기 방사 공정의 연속적인 조업이 가능하였다.

○ 전기 방사에 의한 CNT를 활용한 복합 무기 섬유의 합성

본 연구에서는 다양한 구조 및 재질의 무기 섬유를 전기 방사 기술에 의해 제조하기 위하여 CNT-타이타니아 복합 무기 섬유의 합성을 시도하였다. 미세 섬유를 제조하기 위해 PVP(Poly vinylpyrrolidone)를 에탄올 용매에 충분히 용해시킨 후, 상용화된 루트로 구입한 anatase 상의 타이타니아 나노 입자 분산액을 첨가한다. 이 용액과 MW-CNT(multi-walled carbon nanotube)를 추가로 넣은 용액을 각각 제조하여 충분한 교반 후 방사용액을 만든다. 방사용액은 전기 방사 시스템을 이용하여 고전압 하에서 방사 용액의 토출 속도 및 팁과 콜렉터 사이의 거리를 유지하며 방사한다. 방사한 미세 섬유는 포집하여 섭씨 400도에서 6시간동안 소성하여 합성을 완료하였다. 다음 그림에 제시된 주사 전자 현미경 사진은 전기 방사를 이용하여 방사한 CNT-타이타니아 무기 섬유의 형상을 나타내고 있으며, 확대된 SEM 이미지인 (a)에서 얇은 실과 같은 형상의 CNT가 붙어 있음을 확인할 수 있다.

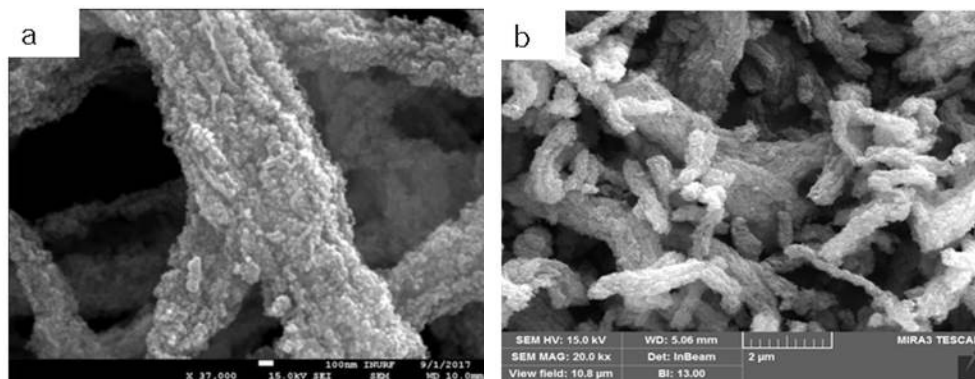


그림 77. 전기 방사에 의해 제조된 CNT-타이타니아 무기 섬유의 SEM 이미지

○ 전기 분무에 의한 다공질 분말 소재의 합성 기술 개발

본 과제에서는 전기 분무 방식의 조업을 시도하였으며, 본 연구에서 구축된 시스템으로부터 공급 용액의 조성을 다소 변화시켜 다공질 분말 소재를 합성할 수 있었다. 공급 용액에 PVP와 같은 고분자 물질을 투입하지 않은 경우 전기 분무(electrospray)가 구현되었으며, 이를 통해 합성된 다공질 분말 소재의 형상은 다음 SEM 이미지와 같다.

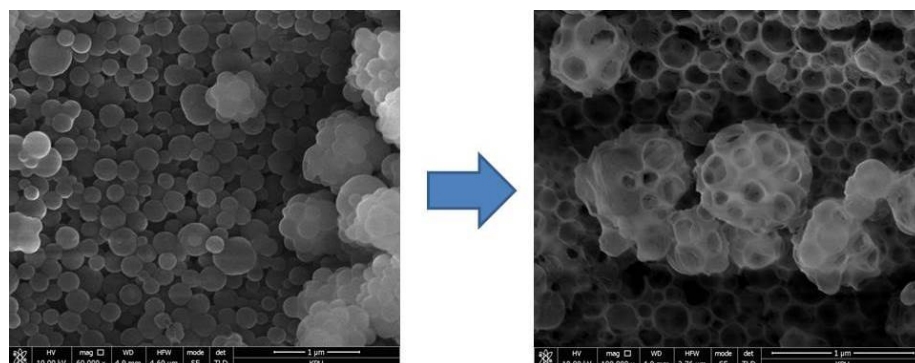


그림 78. 전기 분무에 의해 제조된 다공질 실리카 입자의 SEM 이미지 (좌: 소성 전, 우: 소성 후)

한편, 다음 그림은 전기 분무로 제조된 다공질 분말을 90 rpm으로 회전하는 회전 드럼을 활용하여 회수한 뒤 얻어진 다공질 코팅층 표면을 불소 처리하여 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 불소 함유 실란 커플링제를 활용한 표면 처리 결과 151.7 도의 높은 수접촉각이 얻어졌음을 확인할 수 있다.

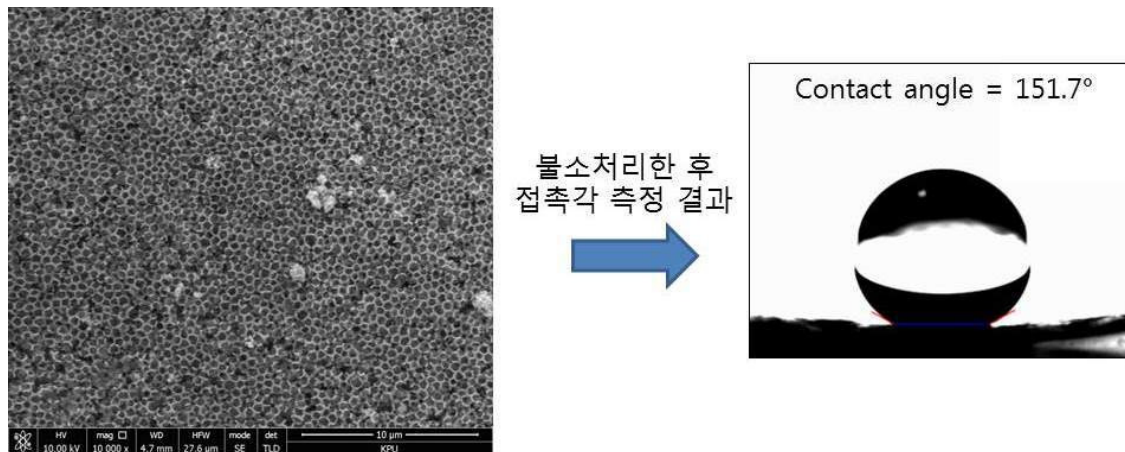


그림 79. 전기 분무로 제조된 다공질 표면의 소수성 처리 결과

○ 물유리를 원료로 활용한 다공질 실리카 소재의 합성 기술 개발

본 연구의 1차년도에는 물유리(sodium silicate)를 원료로 활용하여 전기 방사를 시도하였으나, 방사 용액은 전해질 용액의 성질을 띄기 때문에, 토출되는 방사액에 의해 시린지 펌프의 작동이 중단되는 현상이 자주 발견되었다. 따라서 전기 안전상의 문제가 빈번히 발생하여 구체적인 방사 결과물을 얻기는 어려웠다. 본 연구에서는 syringe pump에 공급되는 용액에서 PVP를 제외시켜 점성을 줄이고 전기 분무를 시도하였으며, 원료로는 800 nm의 입경을 갖는 폴리스티렌 입자 수용액 7 mL와 물유리 정제액 2 mL를 혼합하여 활용하였다. 물유리 정제액은 sodium silicate 1 mL를 증류수 2 mL와 혼합한 뒤, 음이온 교환 수지(Amberlite IR 120)에 통과시켜 제조하였으며, TEOS(tetraethylorthosilicate) 등의 전구체 물질에 비하여 고가인 단점을 극복할 수 있는 경제적인 원료라고 할 수 있다.

다음 그림은 전기 분무 결과 제조된 샘플의 표면 SEM 이미지이다. 주형 물질인 폴리스티렌 입자를 제거 후 거대 기공이 잘 형성된 다공질 샘플이 성공적으로 제조되었음을 알 수 있다.

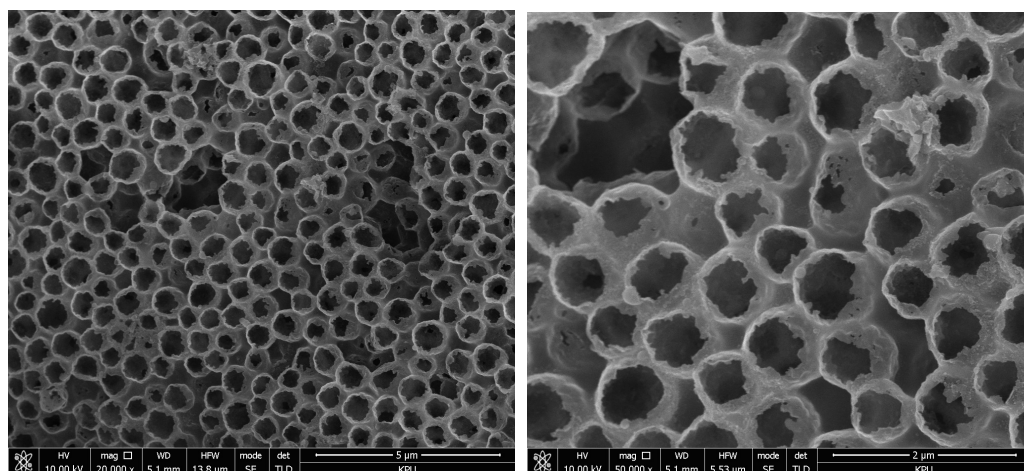


그림 80. 전기 분무로 제조된 실리카 재료의 다공질 샘플의 SEM 이미지
(물유리를 실리카의 전구체 물질로 활용함)

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

(1) 1차년도: 본 연구에서 1 차년도의 연구 목표 및 달성 내용은 다음 표와 같다.

세부 연구 목표	연구개발 수행 내용	연구 결과
다공질 미세 섬유 합성을 위한 주형물질로 활용할 수 있는 고분자 입자의 합성 기술 개발 (유화 중합 적용)	주형 물질로 활용 가능한 고분자 라텍스 입자를 유화 중합에 의해 합성하고, 입도 및 형상을 제어할 수 있는 실험 조건을 확립함	- 유화 중합에 의한 고분자 입자의 입도 제어: 50 ~ 100 nm - Seeded growth에 의한 고분자 입자의 형상 및 입도 제어
다공질 미세 섬유의 합성을 위한 주형물질로 활용할 수 있는 고분자 입자의 합성 기술 개발 (분산 중합 적용)	주형 물질로 활용 가능한 고분자 라텍스 입자를 분산 중합에 의해 합성하고, 입도 및 형상을 제어할 수 있는 실험 조건을 확립함	- 분산 중합에 의한 구형 고분자 입자의 입도 제어: 200 ~ 1,000 nm - 반응기의 용량 및 안정화제의 분자량을 조절하여 고분자 입자의 입도 제어 수행
전기 방사 기술에 의한 다공질 미세 섬유의 합성 및 미세 구조 제어	다양한 세라믹 전구체를 원료로 활용하여 전기 방사를 적용한 다공질 미세 섬유의 합성 및 기공 크기 제어 조건 확보	- 전기 방사에 의한 세라믹 재료의 다공질 미세 섬유 제조: 실리카 및 타이타니아, FeOOH 재료 구현 - 주형 물질의 크기를 조절하여 다공질 미세 섬유의 기공 크기 제어
다공질 미세 섬유를 활용한 흡음 소재 제조 및 흡음 특성 평가	흡음 계수 측정용 샘플 제작 방안 확립 및 다공질 세라믹 미세 섬유의 흡음 특성 측정	- 실리카 재료의 다공질 미세 섬유의 충전물 제조 및 임피던스 튜브를 활용한 흡음 계수 측정 - 중고주파 대역에서 최고 흡음계수 0.9 이상 달성

(2) 2차년도: 본 연구에서 2 차년도의 연구 목표 및 달성 내용은 다음 표와 같다.

세부 연구 목표	연구개발 수행 내용	연구 결과
다중 토출용 전기 방사를 위한 multi-tip의 확보 및 다중 토출 방식을 적용한 다공질 미세 섬유 합성 조건 확립: 전기 방사 조건의 최적화 수행	5 개의 tip이 결합된 multi-nozzle을 확보하였으며, 다중 토출 방식에 적용하여 전기 방사를 수행함	- Multi-nozzle에 포함된 tip의 개수: 5 개 - 시린지 펌프의 토출 속도: 15 ~ 30 $\mu\text{L}/\text{min}$
경제적인 원료를 활용한 전기 방사 공정의 수행	sodium silicate(물유리)를 활용하여 전기 분무를 수행하였으며, 다공질 실리카 분말을 합성하였음	- 전기 분무에 의한 세라믹 재료의 다공질 미세 섬유 제조: 실리카 및 타이타니아 재료 구현 - 주형 물질의 크기를 조절하여 다공질 미세 분말의 기공 크기 제어
회전 드럼 시스템의 구축 및 전기 방사에의 적용과 RPM에 따른 다공질 미세 섬유 도포층의 두께 등 물리적 특성 조절	회전 드럼 시스템을 활용하여 전기 방사 공정을 연속으로 수행하였으며, 90 rpm 이상의 회전 조건에서 다공질 섬유를 포집함	- 90, 110, 130, rpm의 회전 드럼 가동 조건에서 실리카 또는 타이타니아 재료의 다공질 미세 섬유의 제조 연속 공정으로 달성함

2. 관련 분야 기여도

- 달성된 연구목표가 국내외 기술 개발 현황에서 차지하는 위치,
본 연구에서 개발된 다공질 미세 섬유 소재는 내부에 공기층이 포함된 거대 기공을 다수 포함하고 있으므로, 외부와의 열 흐름을 차단하는 단열재 및 입사되는 음파의 에너지를 흡수할 수 있는 흡음재로 응용될 수 있다. 본 연구에서 개발된 거대 기공을 갖는 다공질 무기 섬유의 경우 0.007 W/mK 의 열전도도가 측정되었으며, 중고주파 영역에서의 흡음 계수가 1에 가까운 값을 보이는 등 우수한 단열 및 흡음재로 판명되었다. 이는 기존의 대표적인 다공질 소재인 에어로겔 등과 비교할 때 전혀 뒤쳐지지 않는 물성으로, 향후 건축용 단열재 및 자동차, 비행기 등 교통 수단의 소음 및 진동 완화용 소재로써 탁월한 기여를 할 수 있는 기술로 예상된다.

- 개발된 기술의 우월성

대표적인 다공질 소재인 에어로겔의 경우 제조 공정에 초임계 유체를 활용한 고온 및 고압 조건이 필수적이지만, 본 연구에서 개발된 전기 방사 공정은 상온에서 진행되므로 실용화에 적합한 수준의 용이성을 보인다는 점이 우월성이라고 할 수 있다. 또한 기존의 흡음 소재는 스폰지와 같이 고분자 계열의 발포 수지가 주로 활용되었으나 고온에서 유독한 기체를 발생시키며 화재에 취약하다는 단점이 있다. 하지만 본 과제에서 개발된 다공질 세라믹 미세 섬유는 무기 계열의 다공질 소재이므로 내열 특성이 강하다는 우월성을 들 수 있다.

- 관련 분야에서의 기여한 점

다음 그래프는 본 연구에서 개발된 다공질 미세 섬유의 흡음 특성을 스폰지 등 기존의 발포 수지와 비교한 결과로, 1000 Hz 근방에서의 흡음 특성이 다소 떨어지지만, 그 밖의 영역에서는 흡음 계수가 거의 동등한 수준인 것으로 측정되었다.

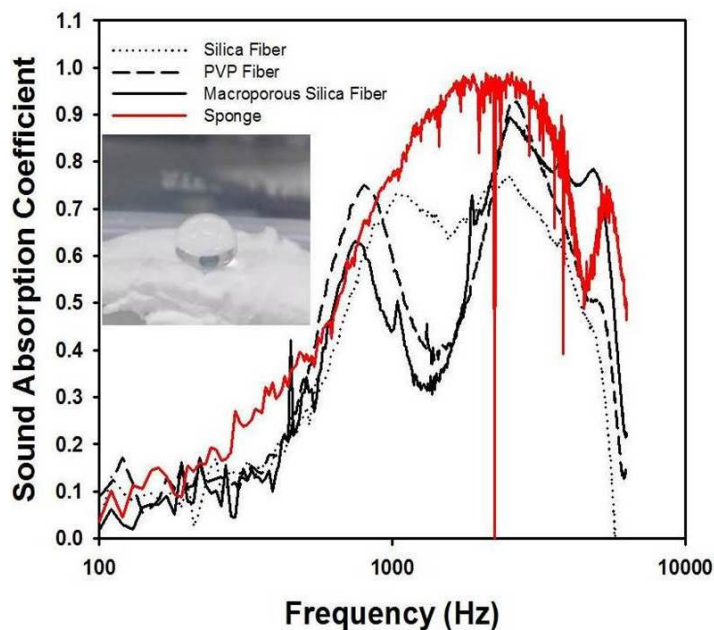


그림 81. 본 연구에서 개발된 거대 기공을 갖는 다공질 미세 섬유(macroporous silica fiber)의 흡음계수 측정 결과 (스폰지 등 기존의 발포 수지와 비교)

본 연구에서 개발된 다공질 소재는 세라믹 재질이므로, 내열 특성은 스폰지 등에 비해 우수할 것으로 기대되며, 내부에 다수의 거대 기공이 존재하므로 기존의 유리 섬유 등에 비해서 기공도가 훨씬 높을 것으로 판단된다. 실제로 본 연구에서의 다공질 미세 섬유는 기공도가 94 % 이상으로 측정되었으며, 이러한 개발 결과는 건축용 흡음 소재로써 관련 분야의 미래 소재로써 각광받을 수 있으리라 기대된다.

다음 그림은 본 연구를 통해 개발된 다공질 미세 섬유의 표면 및 단면을 관찰한 SEM 이미지로, 특히

단면 이미지를 통해 내부에 다수의 거대 기공이 존재하여 기존의 유리 섬유에 비해 훨씬 기공도가 높은 무기 섬유의 제조에 성공하였음을 나타내는 데이터이다. 이를 통해 본 연구의 콜로이드 주형법이 적용될 경우 섬유 사이의 빈 공간 뿐 아니라, 섬유 내부의 공간에 의해 기공도가 극도로 향상될 수 있음을 확인할 수 있다.

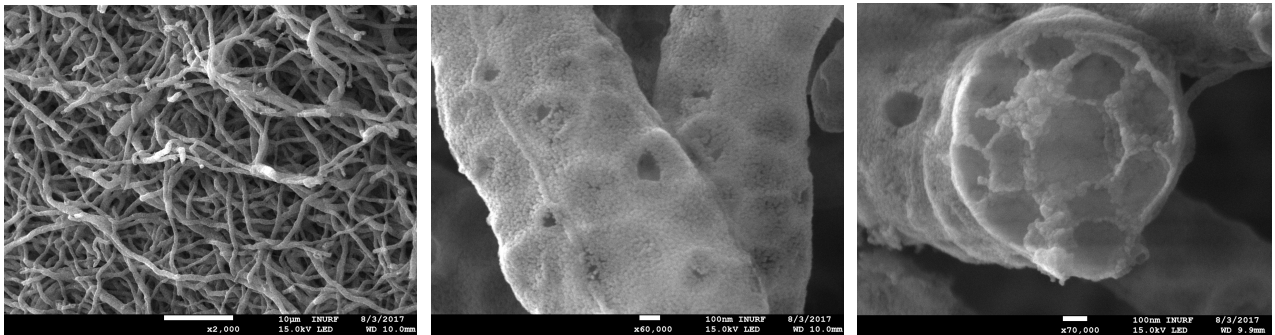


그림 82. 거대 기공을 갖는 다공질 미세 섬유의 SEM 이미지 (좌, 중: 표면, 우: 단면)

제5장. 연구개발성과의 활용 계획

○ 연구 성과의 활용 방안

- 미세 섬유유의 기공 구조 제어 기술을 통하여 흡음재 및 단열재 등 건축용 소재와 환경 정화용 흡착제, 약물전달체, 바이오 센서, 중금속 흡착제 등의 첨단 산업에 적용이 가능할 것으로 예상된다. 즉, 단열재 등 친환경 소재 및 화학, 에너지, 바이오 산업 등에 새로운 응용처를 발굴하여 실용화할 수 있으리라 예상된다.
- 최근 자동차의 연비 향상에 따른 소음 및 진동의 완화를 위한 기술 개발이 이어지고 있다. 본 제안서의 흡음재 기술이 실용화될 경우 다음 그림과 같이 다양한 자동차 부품에 활용될 수 있는 흡음 소재의 확보 및 적용이 가능해지리라 예상된다.

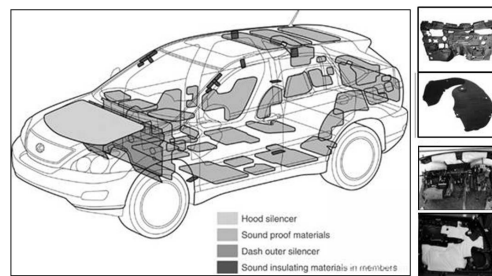


그림 83. 자동차의 다양한 부품에 적용되는 흡음 및 차음 소재의 구체적 사례

- 본 연구를 통해 높은 기공도를 갖는 미세 섬유유의 제조 기술 및 흡음재 응용을 통한 기능화 기술을 확보할 수 있으리라 예상된다. 이러한 기술이 실용화될 경우, 국내 건축 자재 업체에 보급 및 기술이전 등이 성공적으로 이어져 국내 제조업의 경쟁력 확보 및 첨단 제품의 개발에 상당한 기반을 제공할 수 있을 것으로 예상된다.

○ 미래 원천 기술 확보 및 신사업 창출 방안

다공질 미세 섬유유 소재는 재질을 타이타니아 등으로 확장할 경우 광촉매 등 환경 정화용 소재의 개발로 연결될 수 있다. 이러한 기술의 개발은 건축 자재 뿐 아니라 수처리 설비 등으로 적용될 수 있으므로, 향후 미래 원천 기술 및 신사업 창출이 가능하리라 여겨진다. 아울러 가스 센서 등에도 미세 섬유유가 적용될 수 있으므로, 본 과제를 통해 다양한 기술적 분야에 적용될 수 있는 소재의 개발이 가능하리라 여겨진다.

○ 현장 적용 방안

본 연차실적계획서의 제시하고 있는 나노 섬유유 소재가 확보될 경우, 건축물의 실내용 판넬에 적용하여 소음 및 진동을 유발하는 음파를 흡수하고, 음파의 에너지를 열의 형태로 소산시키는 흡음 특성을 부여할 수 있도록 패키징 기술을 개발하고자 한다. 건축물의 내벽 뿐 아니라 바닥용 내장재로도 활용하여 층간 소음을 방지할 수 있도록 개발할 계획이다. 본 제안서에 참여기업으로 공동연구를 수행하지는 않지만, 관련 업계의 중소 기업과 함께 개발된 소재의 실용화를 위한 세미나 및 회의 개최를 통해 흡음재를 시제품의 형태로 완성할 수 있도록 노력할 예정이며, 이를 위하여 관련된 분야를 연구하는 국책 연구소 등과도 협업을 통해 실용화를 위한 노력을 수행하고자 한다.

본 연차실적계획서를 통하여 개발될 다공질 무기 섬유유 소재는 그 자체만으로도 흡음 특성을 갖을 것으로 판단된다. 간편한 자기조립 공정에 의해 생성될 수 있는 다공질 미세 섬유유 소재는 기존의 글라스 울 및 세라믹 흡음재 등을 대체할 수 있을 것이며, 경우에 따라서는 발포 셀룰로오즈 수지 등과 같은 유기계 흡음 소재와의 혼용을 통해 특성 개선의 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 본 과제의 수행을

통해 이러한 기술이 실용화되면 현장에 적용이 가능할 것이며, 국내 흡음재 시장 뿐 아니라 베트남 등 관련 소재의 생산 및 수요가 큰 현장 등에도 적용이 가능하리라 판단된다.

○ 타산업 연계 방안

다공질 세라믹 재료의 무기 섬유유 경우 금속 나노 입자를 결합하여 기능화를 유도할 수 있으며, 이를 연료 전지용 촉매로 활용하는 등 기술적 수요가 높아지고 있는 산업으로 응용하는 연구가 가능할 것이다. 촉매는 화학 반응에 참여하지는 않지만 반응 속도를 획기적으로 향상시키는 물질로써, 인류가 사용하는 50 % 이상의 화학 제품이 촉매 반응을 통해 제조되고 있으며, 전통적으로 석유화학 산업에서 매우 폭 넓게 활용되고 있다. 최근에는 에너지 및 환경 정화용 소재로써 촉매가 각광을 받고 있으며, 이차 전지용 촉매 및 자동차 배기 가스의 저감, 휘발성 유기화합물의 촉매 산화 등 다양한 용도로 그 응용 분야가 확대되는 추세이다. 세계의 환경 및 에너지 용도 촉매시장은 2010년에 163억 달러 정도에 머물렀지만, 2015년에는 225억 달러에 근접할 것으로 전망되며, 이 기간의 연평균 성장률은 6.6%에 이를 것으로 예상된다. 한편 에너지 용도 촉매 시장은 2010년 40억 달러에서 2015년에는 약 60억 달러 규모로 확대될 전망이며, 이 기간의 연평균 성장률은 8.1%로 예상된다. 또한, 환경 용도로 활용되는 촉매 시장은 향후 5년에 걸쳐 6%의 연평균 성장률을 유지할 것으로 예상되며, 2010년 123억 달러 정도인 시장 규모는 2015년에 약 165억 달러로 확대될 전망이다. 다음 표는 본 제안서를 통하여 개발될 수 있는 다공질 미세 섬유유와 연계하여 발전이 가능한 기능성 촉매의 시장 전망을 나타내고 있다.

표. 나노 촉매 소재의 세계 시장 규모 및 예상 성장률¹⁾ (단위 : 억 달러)

구 분	시장규모(2010년)	예상 시장규모(2017년)	예상 성장률 (%)
에너지 용도 촉매 기술	40	64.9	8.1
환경 용도 촉매 기술	123	185.4	6
총 계	163	250.3	6.6

1) 'CATALYSTS FOR ENVIRONMENTAL AND ENERGY APPLICATIONS' (2010. BCC Research)

- 본 연구를 통해 개방된 기공 구조(open porous structure)를 갖는 다공질 미세 섬유유의 제조 및 기능화 기술 개발을 성공적으로 완료할 경우, 흡음 소재와 더불어 큰 시장성을 갖는 단열재(thermal insulating material)의 개발에 기여할 수 있을 것으로 예상되며, 궁극적으로는 국내 원천 기술 확보를 통한 수입 대체 효과 등을 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 흡음재와 단열재는 내부의 공기층에 의하여 음파 또는 열의 전달이 차단된다는 점에서 기술적인 유사성을 보이므로 관련 분야의 기술 개발은 상호 연관성이 깊다고 할 수 있다. 향후 고부가가치의 전자 부품 소재에 단열 소재가 적용되어 관련 산업으로 그 기술적 파급 효과를 기대할 수 있을 것으로 예상된다.

- 본 연구에서 목표로 삼고 있는 전기 방사에 의한 미세 섬유 제조 기술은 흡음재 및 단열재와 같은 건축 소재 뿐 아니라 촉매 담체 및 광촉매와 같은 화학 산업에 적용이 가능한 고비표면적 나노 소재용도로 기술 개발의 방향을 넓히는 것이 가능하다. 아울러 각종 센서 등에도 적용이 가능할 것이며, 백금 담지를 통해 연료 전지용 촉매와 이차 전지의 전극 소재 응용과 같은 에너지 전환 및 저장 소재로의 응용이 가능하므로, 국토교통 및 건축 기술 뿐 타산업과의 연계 가능성이 매우 크다고 할 수 있다.

○ 본 과제를 통한 기술이 축적된 이후 양산 및 판로확보 계획

- 다공질 미세 섬유유의 합성을 위한 자기 조립 시스템에 전기 방사의 연속 공정을 도입하여 양산화의 기반 기술 구축하며, 흡음 소재에 적용하여 제품화가 가능하리라 판단된다.
- 향후 해외영업망을 보유한 기업을 발굴하여 공동 기술 개발을 통해 기존 고객들의 Captive Market을 확보하고자 한다.

○ 국내 공동 연구 가능성

- 본 연구를 통해 전기 방사의 연속 공정에 의해 다공질 미세 섬유를 불연성 세라믹 재질로 양산화할 수 있는 기반이 구축되어 국내의 국책 연구소와의 공동 연구 및 기업체와의 산학 협력을 통해 흡음재 및 단열 소재로의 응용 기술을 상용화할 수 있는 협력 체계의 활성화가 기대된다. 한국건설기술연구원 및 현대자동차 연구소에서는 흡음재에 관련된 연구를 꾸준히 수행 중이므로 본 과제의 연구가 더욱 활성화될 경우 국내 관련 산업에서의 지적재산권 확보 및 산업화를 가속화할 수 있는 토대가 마련될 수 있으리라 예상된다.
- 아울러 해외의 건축 소재 관련 기업 및 대학과의 국제 공동 연구 또한 기대되며, 미국 및 스페인 등 선진국에 포진한 대학과의 공동 프로젝트 추진을 통해 국책 연구 과제의 수행이 가능할 것으로 예상된다.

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

(1) 전반적인 국외 연구 동향

- 국외에서는 수십년 전부터 생활 수준의 향상에 따라 소음 및 진동이 인체에 미치는 유해성을 연구한 바 있으며, 이를 저감하기 위한 흡음 소재를 건축재의 형태로 제조해 오고 있다. 또한 제조 과정에서 이산화탄소 및 산화 질소 등의 온실 가스나 오염물질이 배출되는 공정이 적용되는 흡음 소재는 보다 환경 친화적인 소재로 대체되고 있는 등 green building의 개념에 적합한 건축물의 기술 개발이 이어지고 있다. 아울러 흡음 소재의 흡음 메커니즘을 규명하기 위한 이론적, 실험적 연구가 미국 등 선진국을 위주로 꾸준히 이어지고 있다.
- 미국 Auburn 대학의 Malcolm J. Corcker 교수는 흡음 특성이 도출될 수 있는 다공질 구조체의 형상을 3 가지로 분류하여 관련 소재에 대한 체계적인 연구를 수행한 바 있다. 즉, 흡음재의 미세 구조를 (1) 다공질 셀룰로오즈나 폴리우레탄과 같은 연결된 기공구조(interconnected pores)를 갖는 셀 구조체(cubic cellular structure)와 (2) 미세 섬유유 의 다발 구조 및 (3) 미세 구의 충전 구조(granular structure)로 분류할 수 있다. 입방 셀 구조체의 경우 음파가 도달하면 내부에 포함된 공기 분자들이 진동하면서 음파의 에너지는 열적 소산과 점성 소산 메커니즘에 의해 열로 전환되게 된다. 저주파 대역에서 이러한 과정은 등온 과정으로, 고주파 대역에서는 단열 과정으로 발생한다. 한편, 입방 미세 섬유유 의 다발 구조체에서는 이러한 과정이 섬유 바닥에 의한 음파의 산란(scattering) 및 개별 섬유유 의 진동에 의해 발생하게 된다. 미세 구의 충전 구조에서는 공기의 점성에 의한 음파의 흡수가 주된 흡음 메커니즘으로 작용하며, 중저 주파수(medium and low frequency) 영역에서는 음파 에너지의 등온 열전환 및 입자에 의한 산란의 방식으로 소음 저감이 이루어짐이 규명된 바 있다.
- 스페인에 위치한 Valencia 폴리테크닉 대학의 J. Alba 박사는 면화, 봄베이삼과 같은 식물체에서 유래하는 미세 섬유유 의 흡음 특성을 측정한 바 있다. 이러한 천연 섬유유 의 미세 구조는 폴리에스터 섬유와 유사한 측면이 있으며 건축물에 사용하는 공정에는 이산화탄소 및 CFC와 같은 유해 물질이 배출되지 않으므로, 기존의 인공 재료로 구축된 건물에 대한 대안 기술로 연구되고 있다. 하지만 천연 섬유유 는 내열 특성이 취약하며 건축물에 대량으로 적용되기 위해서는 넓은 경작지가 요구되므로, 외국에서도 도시공학적으로 널리 적용되는 건축 소재로 분류되기는 어렵다.
- 외국에서도 일반적인 흡음재로 가장 많이 연구되는 소재는 폴리우레탄과 폼과 같은 고분자 계열이 개발되고 있으며 대표적으로 Huntsman International 사의 Acoudstiflex와 같은 제품을 들 수 있다. 이 제품은 폴리우레탄 재질의 다공질 폼으로써 진동이나 소음을 저감하는 제품군 외에 단열성이 강화된 보온용 자켓 등으로도 개발되어 판매 중에 있다. 고분자 재질 외에, 최근에는 금속 폼(metal foam)과 같은 다공질 금속이 연구되고 있다. 다공질 금속은 주로 알루미늄 재질이 연구된 바 있으며, 내부에 기공들이 다수 포함되어 있으므로 무게가 가볍고 내화성과 내부식성 이 우수하다는 장점을 보인다. 하지만 가격이 비싸다는 단점 때문에 주로 필터 등의 용도로 소량 활용되고 있다. 고가에도 불구하고 다공질 금속이 흡음 관련 분야에서 꾸준히 연구되는 이유는 진동 및 충격과 흡수에 우수한 특성을 보이기 때문이며, 특수 용도의 파동 에너지 흡수에 적합한 소재로 분류될 수 있다.
- 미국 등 선진국에서는 도로에서 발생하는 소음을 저감하기 위하여 인도에 아스팔트 공사를 수행할 때 다공질 미립자들이 도로 표면에 위치하도록 특수 처리를 하는 기술이 개발되고 있다. 도로의 소음은 대부분 자동차의 타이어와 노면 간의 마찰에 의해 발생하는데, 일반적으로 800에서 1000 Hz 영역의 음파에서 가장 큰 소음이 발생하고 있다. 이를 저감하기 위하여 노면에 다공질 아스팔트로 처리할 경우 상당량의 소음이 줄어들게 되며, 수분의 침투에 의한 빙판 형성 등이 억제될 수 있다는 추가적인 장점이 기대되는 기술이다. 관련 소재 기술의 중요 인자로는 다공질 노면층의 두께, 다공층의 굴곡도, 재질의 입경 등이 흡음 성능에 주된 영향을 미치는 것으로 연구되었다.
- 스위스 연방 공과 대학의 Ludwig J. Gauckler 그룹에서는 Pickering emulsion을 활용하여 흡음 특성이 있는 다공질 분말을 제조하는 기술을 개발하고 있으며, 건축 소재로의 응용 가능성을 타진하고 있다. 성형 및 판넬 형태로의 제작 가능 여부가 실용화를 가능할 수 있는 기준이 될 것으로 판단된다.
- 미국을 중심으로 한 선진국 외에도 다공질 구조체를 형성하여 흡음 특성을 갖춘 건축 자재를 구현하는 연구는 중국 등 신흥국에서 진행 중에 있다. 콘크리트에 기포와 폴리스티렌 재질의 폼(foam)을 혼합하여 다공질 건축재를 제조하는 연구는 중국 등에서 행해지고 있다(토목공학과, Northwest University for

Nationalities, 중국 Lanzhou 소재). 중국의 건축재 시장은 매우 가파르게 성장하고 있으므로, 향후에 기술적 성숙도에 따라 선진국과의 격차를 줄일 수 있을지 여부가 결정되리라 예상된다.

(2) 다공질 흡음재의 습도에 따른 흡음 계수 변화 연구 동향 (국외)

- 다공질 소재의 흡음 계수는 습도에 많은 영향을 받을 수 있으므로, 습도에 따른 흡음 계수의 변화를 실험적으로 규명하는 것이 중요하다. 이러한 테스트를 위하여 실험 공간의 습도를 정밀히 제어할 수 있는 시설이 요구되므로, 본 연구의 제한된 예산에서는 구현하지 못하였다. 터키 등 해외에서 수행된 기존의 연구에 따르면, 흡음 계수에 대한 습도의 영향을 규명하기 위하여 다음 그림과 같은 climate chamber를 설치하여 습도를 완전 건조 상태 및 50 ~ 98 %의 습윤 상태로 제어하였다(S. Yilmazer et al., Building and Environment, 40, 311-318, 2005). 이러한 조건에서 기공도가 98 % 수준으로 매우 높은 다공질 소재들의 흡음 계수를 측정하였으며, 습도가 높아질수록 흡음 계수가 감소함을 확인하였다. 본 연구에서는 이러한 현상을 방지하기 위하여 전기 방사로 제조된 다공질 소재의 표면을 발수 처리하여 수분의 침투를 차단하고, 이를 흡음 소재로 활용하는 연구를 진행하였다.

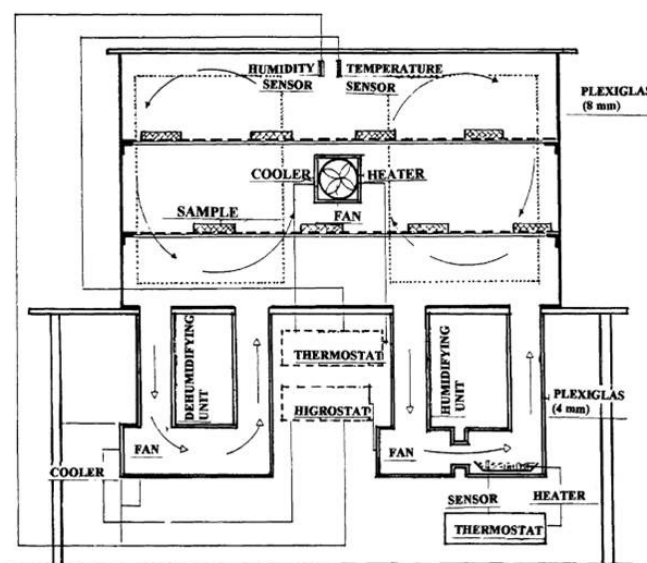


그림 84. 다공질 소재의 흡음 계수에 대한 습도의 영향을 조사하기 위한 climate chamber의 구조도
(S. Yilmazer et al., *Building and Environment*, 40, 311-318, 2005)

Yilmazer 등의 연구에 따르면 샘플이 완전 건조된 상태와 50 % 습도 환경에서의 흡음 계수는 큰 차이가 없으나, 50 ~ 98 %의 습도 환경에서는 의미 있는 수준으로 습도에 따른 영향을 받으며, 습도의 증가에 따른 흡음 계수의 감소를 확인하였다. 따라서 본 연구의 제안서에서 제시한 바와 같이 다공질 소재의 흡음 계수는 다습한 환경에서 감소할 것이므로, 발수 처리를 하여 이러한 현상을 방지할 필요성이 대두된다. 해당 연구에서 사용된 다공질 흡음 소재는 sodium silicate가 코팅된 Perlite-rock wool-cement plate로써, 본 연구에서 활용된 다공질 세라믹 소재와 유사한 계통으로 판단된다.

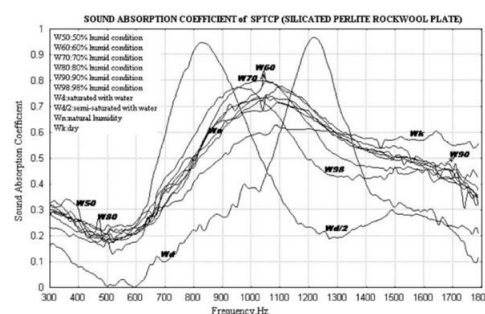


그림 85. 다공질 소재의 습도에 따른 흡음 계수 변화

(3) 흡음 성능 최적화를 위한 섬유 가공의 적정 방안

- 전기 방사 기술을 활용하여 흡음 성능 최적화를 위한 섬유 가공 방식은 크게 2 가지로 개발되었다. 우선 전기 방사 기술에 의해 수 mm 수준의 얇은 방사층을 제조하는 방식으로, 방사층의 두께 보다는 전기 방사된 나노 섬유의 두께에 의해 흡음층의 흡음 계수가 영향을 받게 된다. 예를 들어 이탈리아 나폴리 제 2 대학의 Trematerra 등은 나일론을 전기 방사하여 흡음 소재로 활용하는 연구를 진행하였으며, 2 ~ 4 mm의 두께로 흡음층을 제조 후 Kundt tube을 활용하여 흡음 계수를 측정하였다. 해당 샘플의 두께는 비교적 얇은 편이므로, 고주파에서만 0.5 정도의 흡음 계수를 얻을 수 있었다(A. Trematerra et al., Forum Acousticum, 7-12 September 2014, Krakow).

한편, 터키 이스탄불 기술 대학의 Ozturk 등은 PVA(polyvinyl alcohol)를 전기 방사하여 얇은 막의 형태로 제조한 뒤, 흡음 특성을 분석하였다. 전기 방사는 needleless electrospinning system (roller electrospinning system)으로 진행하였으며, Taylor cone의 형성으로 얻어진 섬유 직경을 210, 300 nm 수준으로 제어할 수 있었다. 특이한 점은, 임피던스 튜브 내에서 흡음 샘플과의 air gap을 5, 10, 15 mm로 유지하면서 흡음 계수를 측정하였으며, 간격(gap)이 멀어질수록 흡음 계수는 증가하고 있으나, 흡음 계수 자체는 그리 큰 값이 얻어지기 어려움을 확인하였다 (M. K. Ozturk et al., J. Chem. Chem. Eng., 9, 45-50, 2015).

한편, 미국 이치타 주립 대학의 Asmatulu 등은 PVP와 PVC의 전기 방사 층을 0.5 cm와 1.5 cm로 제작하여 흡음 특성을 평가하였다. 다른 연구진에 비하여 흡음층의 두께가 두꺼운 편으로, 전기 방사에 요구된 시간이 상당히 긴 편이었음을 예상할 수 있다. 흡음 계수의 측정 결과, 1.5 cm 두께의 PVP 샘플의 흡음 계수가 가장 우수했으며, 대략 3000 Hz 이상의 주파수에서 흡음 계수가 거의 1에 가까운 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다(R. Asmatulu et al., IMECE2009-12339, Noember 13-19, Lake Buena Vista, Florida, USA).

전기 방사층 자체를 흡음 샘플로 활용하는 연구의 대부분은 고분자 계열의 나노 섬유를 활용하여 진행되었으나, 일본 동경 공업대학의 Akasaka 등은 TEOS와 같은 무기물의 전구체 물질을 활용하여 방사 용액을 제조하고, 전기 방사 공정을 적용 방사하여 실리카 나노 섬유를 제조하였다. 실리카 섬유의 직경을 500 nm에서 8 micrometer로 제어할 수 있었으며, 제조된 나노 섬유의 두께는 3 mm로 얇았으나 무기질의 우수한 내열 특성을 기대할 수 있을 것이다. 흡음 성능의 테스트 결과, 섬유의 직경이 감소함에 따라 흡음 계수가 증가함을 확인하였다. 5000 Hz의 주파수에서 0.9 이상의 흡음 계수를 구현하였으며, 이는 비표면적 증가에 따른 음파의 흐름 저항 증대에 기인하는 것으로 해석하였다 (S. Akasaka et al., ICSV21, Beijing, China, 13-17 July 2014).

- 다른 방식의 흡음 샘플 제조 방식으로는 이미 제조된 부직포 위에 전기 방사에 의해 제조된 나노 섬유를 얇게 도포하여 흡음 성능을 향상시키는 방안을 들 수 있다. 이란 아미르카미르 기술 대학의 Rabbi 등은 고분자 나노 섬유를 전기 방사에 의해 제조하고, 이를 기존에 이미 준비한 부직포에 코팅하여 흡음 샘플을 제조할 수 있었다. 이들은 소면기(carding machine)를 활용하여 PET와 wool 재질의 부직포를 제조한 뒤, PAN(polyacrilonitrile) 또는 PU(polyurethane)의 전기 방사층을 부직포에 도포하여 흡음 샘플을 제조하였다. 이들은 도포층을 1, 3, 5 층으로 변화시키면서 음파의 투과 손실을 측정하였으며, 도포층의 개수가 늘수록 투과 손실도 커지고 우수한 흡음 특성이 기대됨을 확인하였다(A. Rabbi et al., J. Engineered Fiber and Fabrics, 8(4), 36-41, 2013). 다음 그림은 PET 부직포 위에 코팅된 PAN 도포층의 개수에 따라 흡음 특성이 향상되고 있음을 확인하는 실험 데이터로, 얇은 전기 방사 코팅층 만으로도 흡음 특성이 비약적으로 향상됨을 알 수 있다.

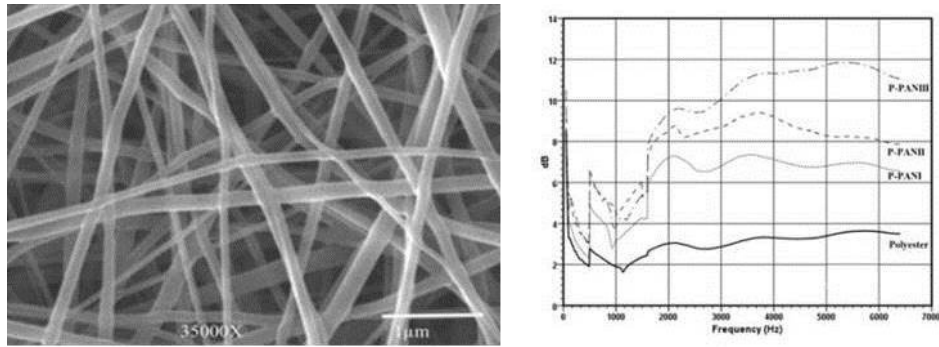


그림 86. 전기 방사에 의해 제조된 PAN 나노 섬유(좌) 및 이를 PET 부직포에 도포하여 제조한 흡음재의 흡음 특성(J. Engineered Fiber and Fabrics, 8(4), 36-41, 2013)

본 연구에서는 이러한 방식으로 제조된 부직포 위의 얇은 전기 방사층이 전기 방사 시간을 줄일 수 있고, 기존의 흡음 소재의 흡음 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있으므로, 흡음 특성 최적화에 가장 적합한 섬유 제조 방식이라고 판단된다.

제7장. 연구개발성과의 보안등급

보안등급 분류	보안	일반
		○
결정 사유	본 연구는 국가 안보 및 전략적 보호 산업과 밀접한 관련이 있는 과제는 아니라고 판단되므로 보안 등급을 ‘일반’ 으로 분류하고자 한다. 하지만 연구 기간 중에 연구 내용을 외부에 학술 발표 등의 형태로 발표할 경우, 연구책임자와 사전 논의 후에 가능하도록 하였다. 아울러 연구와 관련된 각종 전자 파일 및 데이터 등은 보안이 유지되는 컴퓨터에 보관토록 하는 등 연구 수행 기간 중에 보안에 만전을 기하였다.	

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

본 연구에서는 1차년도와 2차년도에 전기 방사 시스템 구축을 위한 high voltage generator와 탭밀도 측정기 등 각각 1 대의 장비를 구입하였으며, 모두 3000 만원 이하의 가격에 해당하므로, NTIS 장비 등록은 생략하였다. 해당 장비들은 한국산업기술대학교에서의 사용 빈도가 높은 관계로, 외부에서의 공동 활용은 어려운 것으로 판단된다.

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호
한국산업기술대학교 산학협력단	High voltage generator	HV60	1	2016.	2,970	나노엔씨 (02-2027-1172)	한국산업기술대학교 D동 3층 유기화학 실험실	
한국산업기술대학교 산학협력단	Tap Density Meter	JV1000	1	2017.	5,663.9	엠엘씨아인스 (031-477-5711)	한국산업기술대학교 D동 306호	

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

본 연구를 수행하는 기간 중에 연구실 등 실험 공간의 안전을 유지하기 위하여 다음과 같은 안전 조치를 시행하였다.

- 연구책임자를 포함한 참여연구원들은 2018년 상반기에 온라인 안전 교육을 6시간 수강하여 화학 물질의 안전한 취급 방법, 실험실 안전 사고 사례 및 대처 방법, 안전 법규 등에 대하여 파악할 수 있는 계기를 마련하였다. 다음은 이러한 안전 교육의 수료 후 발급된 수료증을 capture한 것이다.

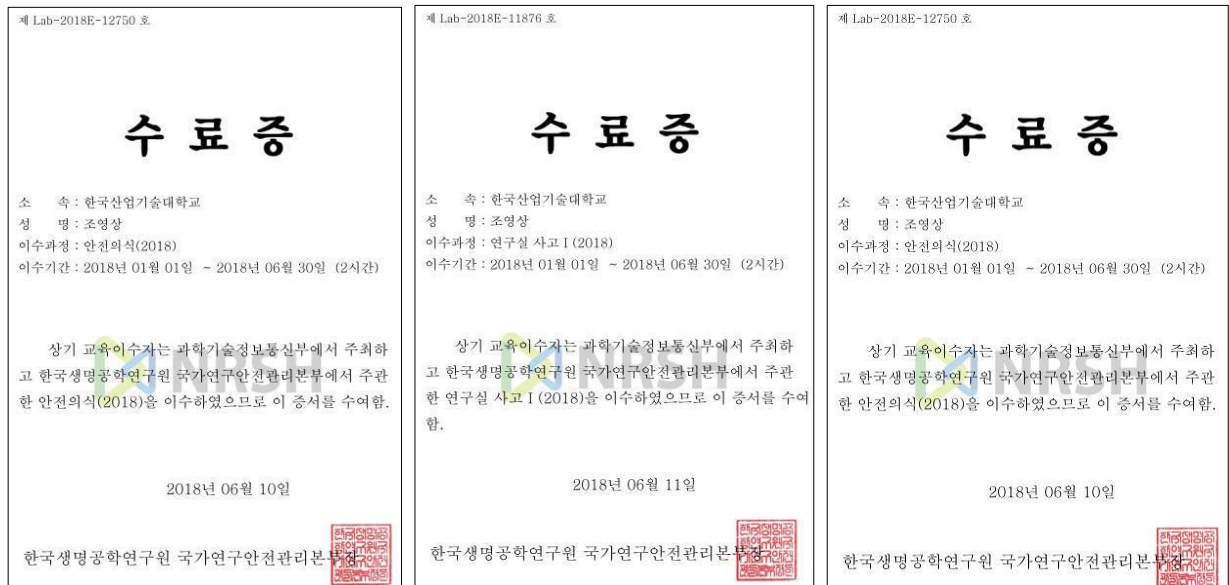


그림 87. 연구실 안전조치 이행 실적 (연구실 안전 관련 교육 수료증 - 연구책임자 조영상)

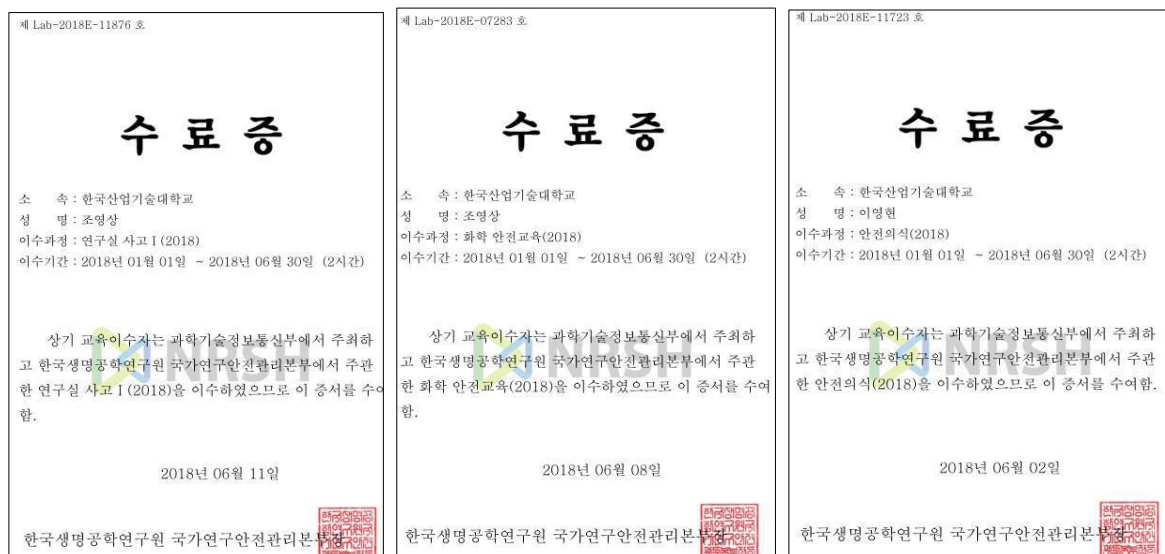


그림 88. 연구실 안전조치 이행 실적 (연구실 안전 관련 교육 수료증 - 학생연구원 이영현)

제 Lab-2018E-02537 호 수료증 소 속 : 한국산업기술대학교 성 명 : 남소영 이수과정 : 관리자 교육(2018) 이수기간 : 2018년 01월 01일 ~ 2018년 06월 30일 (1시간) 상기 교육이수자는 과학기술정보통신부에서 주최하고 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부에서 주관한 관리자 교육(2018)을 이수하였으므로 이 증서를 수여함. 2018년 06월 17일 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부장	제 Lab-2018E-02693 호 수료증 소 속 : 한국산업기술대학교 성 명 : 남소영 이수과정 : 연구실 사고II(2018) 이수기간 : 2018년 01월 01일 ~ 2018년 06월 30일 (1시간) 상기 교육이수자는 과학기술정보통신부에서 주최하고 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부에서 주관한 연구실 사고II(2018)을 이수하였으므로 이 증서를 수여함. 2018년 06월 19일 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부장	제 Lab-2018E-02537 호 수료증 소 속 : 한국산업기술대학교 성 명 : 남소영 이수과정 : 관리자 교육(2018) 이수기간 : 2018년 01월 01일 ~ 2018년 06월 30일 (1시간) 상기 교육이수자는 과학기술정보통신부에서 주최하고 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부에서 주관한 관리자 교육(2018)을 이수하였으므로 이 증서를 수여함. 2018년 06월 17일 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부장
제 Lab-2018E-02693 호 수료증 소 속 : 한국산업기술대학교 성 명 : 남소영 이수과정 : 연구실 사고II(2018) 이수기간 : 2018년 01월 01일 ~ 2018년 06월 30일 (1시간) 상기 교육이수자는 과학기술정보통신부에서 주최하고 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부에서 주관한 연구실 사고II(2018)을 이수하였으므로 이 증서를 수여함. 2018년 06월 19일 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부장	제 Lab-2018E-09789 호 수료증 소 속 : 한국산업기술대학교 성 명 : 남소영 이수과정 : 보건·환경 안전교육(2018) 이수기간 : 2018년 01월 01일 ~ 2018년 06월 30일 (1시간) 상기 교육이수자는 과학기술정보통신부에서 주최하고 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부에서 주관한 보건·환경 안전교육(2018)을 이수하였으므로 이 증서를 수여함. 2018년 06월 17일 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부장	제 Lab-2018E-05442 호 수료증 소 속 : 한국산업기술대학교 성 명 : 남소영 이수과정 : 실습교육(2018) 이수기간 : 2018년 01월 01일 ~ 2018년 06월 30일 (1시간) 상기 교육이수자는 과학기술정보통신부에서 주최하고 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부에서 주관한 실습교육(2018)을 이수하였으므로 이 증서를 수여함. 2018년 06월 19일 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부장

그림 89. 연구실 안전조치 이행 실적 (연구실 안전 관련 교육 수료증 - 학생연구원 남소영)

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

본 연구에서는 총 2년의 연구 기간 동안 다수의 논문과 학술 발표 수행, 특히 출원이 이루어졌으며, 이 중 다음과 같이 총 5 개의 대표적 연구 실적을 제시하고자 한다.

표. 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/ 기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 출원일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	특허	거대기공을 갖는 다공질 미세 섬유 합성 방법	한국산 업기술 대학교 산학협 력단	주 발 명자	대 한민 국		2017.04.20	단독 사사	
2	특허	다공질 세라믹 분말의 제조 방법	한국산 업기술 대학교 산학협 력단	주 발 명자	대 한민 국		2018.06.05	단독 사사	
3	논문	Sol-gel synthesis of porous titania fibers by electrospinning for water purification	한국산 업기술 대학교 산학협 력단	교신 저자	Journal of Dispersion Science and Technology	1.591	2018.01.01	단독 사사	SCI
4	논문	Successive growth and applications of polymeric particles with controllable size and shapes	한국산 업기술 대학교 산학협 력단	교신 저자	Korean Journal of Chemical Engineering	2.199	2017.02.01	단독 사사	SCI
5	논문	Fabrication of porous titania particles from complex fluids by spray drying process and their applications	한국산 업기술 대학교 산학협 력단	교신 저자	Korean Journal of Metals and Materials,	1.518	2017.04.01	단독 사사	SCI

그 밖에 본 연구에서는 Scopus 및 SCI급 논문을 각 1편씩, 국내외 학술 발표 6 건을 추가로 달성하였으며, 상세한 성과물들의 전문은 ‘연구성과보고서’에 별도로 수록하였으며, 그 리스트는 다음과 같다.

(1) 논문

- Young-Sang Cho, Cheol Hwan Shin, ‘Synthesis of monodisperse silica particles using rotating

cylinder system', *Kor. Chem. Eng. Res.*, 54(6), 792-799 (2016)

- Young-Sang Cho, Jong Woo Moon, 'Collection of industrial oil using nanoparticles and porous powders of silica', *Arch. Metall. Mater.*, 62(2B), 1371-1375 (2017)

(2) 국내 학술발표

- 조영상 '습식법에 의한 단분산 입자의 합성 및 응용 기술들', 2017 한국분말야금학회 춘계학술대회 초록집

- 조영상, 노성훈, 이도경, 이형진, '전기방사를 활용한 다공질 세라믹 섬유 소재의 제조 및 응용', 2017 한국분말야금학회 춘계학술대회 초록집

- 조영상, '전기방사에 의한 다공질 세라믹 미세 섬유의 합성 및 응용 기술', 2017 한국세라믹학회 추계학술대회 초록집

- 조영상, 지수근, '전기방사에 의한 다공질 실리카 미세 섬유의 합성 및 흡음 소재 응용', 2018 한국재료학회 춘계학술대회 초록집

- 조영상, 이영현, '다공질 타이타니아 섬유 및 분말 소재의 합성 및 응용 기술', 2018 한국재료학회 춘계학술대회 초록집

(3) 국제 학술발표

- Young-Sang Cho, Hyung Jin Lee, 'Fabrication of porous silica fibers by electrospinning for sound absorbing materials', ISIMP 2017 초록집

제11장. 기타 사항

(1) 본 연구의 기대 효과

기타사항에는 본 연구를 통해 개발된 기술에 의한 향후 기대효과에 대하여 다음과 같이 서술하고자 한다.

○ 기술적 측면

- 흡음재의 기술적 기대 효과:

높은 기공도와 넓은 비표면적을 갖는 다공질 미세 섬유유의 제조 및 흡음재 적용 기술을 통해 선진국 대비 취약한 국내 기능성 소재 산업의 기술 경쟁력 강화를 기대할 수 있다. 이러한 기술이 흡음재 등으로 실용화될 경우 막대한 수입대체 효과가 기대되며, 다공질 미세 섬유유 관련 양산화 기술 개발을 통해 고부가가치의 미세 재료를 위한 기반의 확보가 가능할 것으로 예상된다.

한편, 기존의 흡음재는 폴리우레탄 폼(polyurethane foam) 등과 같은 유기물에 기반한 경우가 많으므로 고온에서의 안정성이 떨어진다는 본질적인 한계를 내포하고 있다. 하지만 본 제안서에서 제시하고 있는 다공질 무기 섬유유의 기술이 흡음재로 실용화될 경우 열적 안정성이 우수한 세라믹 소재로 1차원 나노 소재를 구현할 수 있으므로, 건축재에 보다 적합한 내열성 흡음재의 개발이 가능해지리라 예상된다. 이러한 흡음 소재는 건축 자재 뿐 아니라 진동 및 소음의 저감이 중요한 각종 차량 등에도 적용이 가능하므로, 국내 국토교통 기술의 경쟁력 향상에 일조할 수 있으리라 기대된다. 아울러, 전기 방사 및 자기조립 기술에 의한 다공질 구조를 갖는 미세 섬유유의 합성에 대한 신기술 개발을 통한 기능성 나노 소재 합성에 대한 나노 기술의 새로운 가능성을 타진하고, 국내 부품 소재 산업에서 나노 기술의 경쟁력 강화가 예상된다.

- 단열재로의 기술적 기대 효과:

본 계획서에서 제시하고 있는 다공질 미세 섬유유의 양산화 기반을 구축하기 위한 전기 방사 기술이 구현될 경우 넓은 비표면적과 높은 기공도를 갖는 1차원 소재를 3차원 네트워크 형상으로 제조하는 기반 기술이 확보되리라 예상된다. 이러한 소재에는 내부에 공기가 다수 함유되어 있으므로, 낮은 열전도도를 갖는 단열 소재로의 기술적 응용이 기대된다. 따라서 향후에 미국 Aspen Aerogel 등 선진국의 단열재 응용 기술에 대응할 수 있는 지적재산권 및 기반 기술이 확보될 수 있을 것으로 기대되며, 선진국의 기술 이전 기피 현상을 극복할 수 있으리라 예상된다. 아울러 미세 섬유유에 기반한 단열 소재를 건축물에 적용할 경우 에너지 절감으로 인한 온실 가스 배출 억제 등으로 국제적 규제에 기술적 대응이 용이해지리라 예상된다.

- 기타 분야로의 기술적 기대 효과:

본 제안서에서 제시하고 있는 전기 방사 기술에 의해 제조 가능한 나노 섬유유는 나노 입자와 같은 0차원 소재와 달리 1차원의 미세구조를 지니는 소재로써, 벌크(bulk) 재료와는 다른 독특한 물리적, 화학적인 성질을 가지고 있으므로 실용 기술적인 측면에서 기대 효과가 높다고 할 수 있다.

전기방사에 의해 제조된 1차원 나노구조체는 3차원적인 망상 구조를 형성하고 있으므로, 높은 비표면적과 넓은 기공도를 지니고 있다는 구조적 장점을 지니고 있다. 따라서 최근에는 이러한 나노 섬유유의 제조 및 상업적 응용을 위한 연구가 산업 전반에 걸쳐 이루어지고 있으며, 미세 섬유유를 제조하기 위한 다양한 기술 중 전기방사 방식은 1차원 나노 소재를 효율적이고 경제적인 비용으로 구현할 수 있는 매우 실용적인 기술로 개발되고 있다.

과거에 고분자 소재 위주로 구현되던 전기방사 기법은 본 제안서의 기술이 실용화될 경우 금속 산화물과 같은 세라믹 재료의 합성으로 확장이 가능하리라 예상된다. 나노 섬유유는 기능성 부여를 통해 기존의 적용 분야를 뛰어 넘어 소재 산업과 기능성이 강조 되는 분야로의 응용 범위의 확대가 가능하고, 나노 촉매 등 환경 분야의 세계 일류 기술을 확보하여 유사한 특성이 요구되는 다른 분야에도 적용할 수 있는 신기술의 창출이 가능할 것이다. 즉, 이러한 나노 섬유유 소재에 효소나 약물, 기능성 나노입자가 결합될 경우 화학 센서, 바이오 센서, 세포 조직 배양 지지체, 약물전달체, 에너지 저장 소재, 전극 재료, 촉매 등 다양한 응용 분야에서 기술적 적용이 가능하리라 예상된다. 특히 전기화학적 에너지 변화 소재로의 응용 등은 수소 자동차용 전지 등에 요구되는 전극 소재의 개발에 기술적인 가능성을 넓혀줄 수 있으리라 예상되며, 친환경 소재, 흡착제, 약물전달체 등 정밀 화학, 환경, 제약 등 각각의 산업 분야에서 핵심 소재의 성능 향상이 기대된다.

○ 경제적·산업적 측면

- 경제적 기대 효과

본 연구를 통해 다공질 미세 섬유유의 경제적 합성 공정과 흡음재로의 적용 연구가 성공적으로 종료될 경우, 다음 표와 같은 수요 기업들로의 기술 이전이 가능할 것으로 판단되며, 이를 추진하기 위한 특허권 확보 및 높은 수준의 기술 구현을 위하여 노력할 계획이다. 아울러 중국이나 베트남 등 건설 수요가 증대되고 있는 국가에 대하여 흡음 특성이 우수한 건축 재료를 수출할 수 있는 경제적

활로가 기대된다.

다음 표는 본 연구의 개발 기술과 밀접한 관련의 제품을 생산 및 판매하는 기업체의 리스트를 나타내고 있다.

수요처	국명	관련제품
(주)익성	대한민국	초극세사 흡음재
3M	다국적 기업	자동차용 초극세사 흡음재
현대하이켐(주)	대한민국	자동차용 흡음 부품
한국펠저(주)	대한민국	자동차용 초극세사 흡음재
마이크로에스앤브이 컨트롤(주)	대한민국	소음진동방지시설
유니슨(주)	대한민국	방진 및 방음 제품
현대자동차	대한민국	자동차용 흡음재

- 예상되는 시장 규모

본 연구를 통해 다공질 미세 섬유 소재의 경제적 합성 방법과 흡음재 응용 등의 기술이 확보될 경우 기존에 글라스 울 등이 적용될 수 있는 흡음재, 방음재 등의 시장을 대체할 수 있을 것으로 판단된다. 흡음재의 경우 세계 시장에서 연평균 성장률이 4.7 %에 이를 것으로 예상되며 2015년에는 4억 달러의 시장 규모를 넘었을 것으로 예상된다. 따라서 본 과제의 기술이 실용화될 경우 이러한 시장을 잠식할 가능성이 높다고 판단되며, 본 연구에서 확보된 다공질 미세 섬유의 합성 역량이 촉매 등에 적용될 경우 추가적인 경제적 수입선의 확보가 예상된다.

한편, '2010 우수마케팅 기술 보고서'에 따르면, 흡음재의 경우 국내에서 약 250 억원의 시장 규모를 기록하였으며(2007년), 2003년에서 2007년 사이에 약 3 내지 7 %의 성장률을 보인 바 있다. 따라서 2013년 이후 흡음재의 시장 규모는 더욱 큰 규모로 성장될 수 있으리라 예상되며, 본 연구 제안서를 통해 개발된 다공질 미세 섬유 소재의 높은 경제적 가치를 뒷받침한다고 할 수 있다.

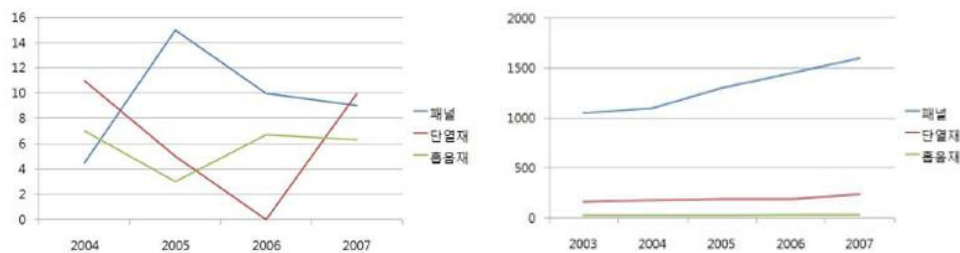


그림 90. 2000년대 중반 이후 흡음재 시장의 성장률 및 시장 규모의 변화
(출처: 2010 우수 마케팅 기술 보고서)

다음 그림은 Plastics Information Europe에서 예측한 중국의 흡음재 관련 성장 추이를 나타내고 있다. 2006년부터 2016년까지 10년간 중국의 미네랄 울, 유리 섬유, 발포 플라스틱 등과 같은 흡음 소재의 성장 추이는 매우 가파르며, 연간 9.4 % 수준의 높은 성장률을 기록할 것으로 기대된다. 2011년의 총 시장 규모는 50억 유로로 매우 큰 수치를 기록했으므로, 본 제안서에서 목표로 삼는 흡음용 소재의 시장 가치는 중국을 포함한 신흥국 시장에서 매우 큰 성장세와 총액 규모를 보일 것으로 기대된다.

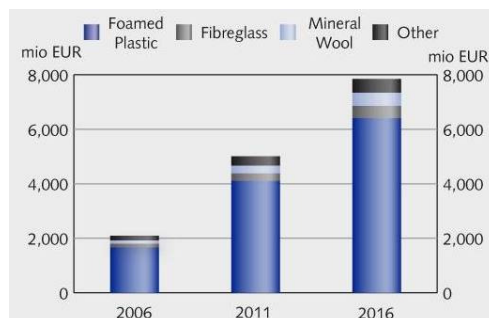


그림 91. 중국의 발포 플라스틱, 유리 섬유, 미네랄 울 등 흡음 소재 관련 시장 추이
(출처: 2013 Plastics Information Europe)

한편, 러시아에서는 재개발 증가 등 건축시장 활성화로 인해 건설 시장이 최근 양적, 질적으로 발전 중에 있으며, 건물 수요가 증가 중이다. 따라서 2012년에는 시장규모가 60억 달러 규모로 확대되었으며, 본 제안서에서 개발하고자 하는 흡음 소재 및 단열재 등 다공질 나노 섬유류의 수요처가 증가되리라 예상된다.

다음 그림은 ‘아시아경제신문’에서 예측한 이란의 건설 시장 규모의 성장 추이를 나타내고 있다. 핵 개발 포기로 인하여 경제 제재가 해제된 2016년에는 전년 대비 7.6 %의 성장을 통해 496억 달러 규모의 건설 붐이 예상되므로, 소음 방지용 흡음재의 수요 역시 큰 성장세와 총액 규모를 보일 것으로 기대된다(출처: KOTRA, 해외 비즈니스 포럼).

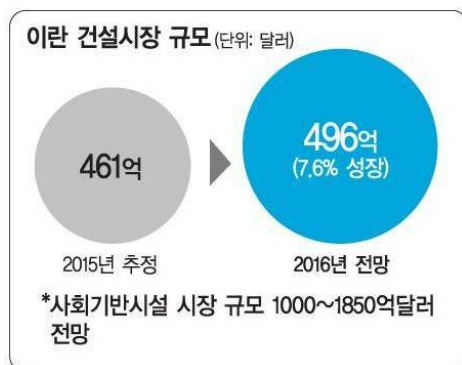


그림 92. 이란의 건설시장 규모 예상 추이 (출처: 아시아경제신문, 2016.05.05)

- 본 연구에서 구현한 다공질 나노 섬유류는 기존의 그라스울 등에 비하여 더욱 우수한 흡음 및 단열 특성을 기대할 수 있으리라 예상된다. 'EURIMA (2006년)', '일본초자섬유협회 (2008년)', '한국내화건축자재협회 (2009년)'에 의하면 흡음 특성이 동시에 기대된다고 할 수 있는 단열 소재는 다음 그림과 같이 각국별로 활용되고 있다.

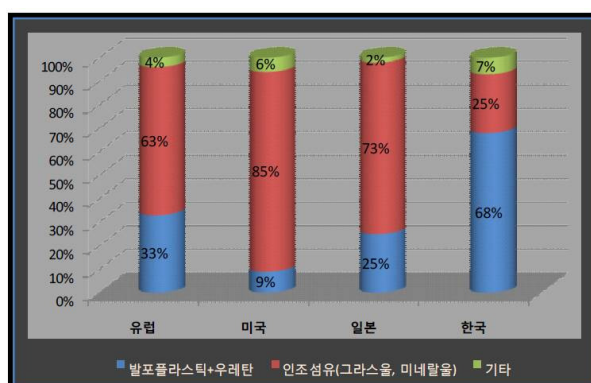


그림 93. 각국의 단열재 원재료 현황

이러한 시장 현황을 통해 확인할 수 있듯이, 한국에서는 일본, 미국, 유럽연합 등 선진국에 비하여 그라스울 등 인조 섬유류가 건축 자재로 활용되는 비율이 상대적으로 낮음을 알 수 있으며, 최근 건축재의 난연 특성 강화가 법제화된 이후에는 그라스울 등의 활용이 늘어날 것임을 예상할 수 있다. 본 계획서에서 목표로 삼는 다공질 나노 섬유류는 그라스울에 비하여 높은 수준의 흡음 계수 및 단열 특성이 기대되므로, 사업화될 경우 시장성이 클 것으로 예상된다.

- 다공질 미세 섬유류의 수요처 및 산업적 기대 효과
본 연구에서 제조한 다공질 나노 섬유류는 건축용 흡음재 뿐 아니라 자동차의 진동 및 소음 제거용 판넬 등 교통 수단의 저주파 소음을 흡수하여 안전한 주행감을 부여할 수 있는 부품 소재로도 활용될 수 있을 것으로 판단된다. 한편, 다공질 나노 섬유류는 항공기 등 고가 교통 수단을 운행할 때 흡음 소재로 응용이 가능하므로, 건축 및 교통 수단에 모두 적용이 가능한 기반 소재일 것으로 예상된다.

한편, 다양한 산업 분야에서 다공질 구조를 갖는 소재의 개발이 시도되고 있으나, 미세 섬유류의 수준에서 높은 기공도를 얻을 수 있는 다공질 섬유 구조를 갖는 흡음재의 제조 기술은 본 연구를 통해 새롭게 시도된다고 할 수 있다. 특히 본 연구를 통해 개발하고자 하는 세라믹 재질의 높은 기공도를 갖는 미세 섬유류의 제조 기술은 다공성을 활용한 단열 재료, 화학 반응 및 흡착, 약물 방출, 촉매 등 물질 전달 현상이 수반되는 다양한 분야에 사용될 수 있는 공통 기반기술이기 때문에, 개발된 신기

술은 다양한 용도에 광범위하게 적용이 가능할 것으로 기대된다.

○ 사회적 측면

본 연구의 다공질 미세 섬유는 자동차, 항공기 뿐 아니라 건축물의 흡음재로 활용될 수 있으므로, 기술적 측면 뿐 아니라 아파트 등 주거 공간의 층간 소음 해소 측면에서 사회적 효과를 제시할 수 있을 것이다. 현재 층간 소음 문제로 인하여 각종 민원 및 분란이 지속되고 있으며, 이에 대한 산업 및 사회적 대응 마련이 요구되고 있다. 건축물 등에 본 과제에서 제시하고 있는 다공질 미세 섬유가 활용된 신소재를 적용하여 흡음 및 차음 효과를 기대하는 것은 이에 대한 해결 방안이 될 수 있을 것이며, 국민 복지에 미치는 긍정적인 영향이 크리라 예상된다.

(2) 주요 변경 사항

본 연구를 수행하는 중에 참여연구원이 다음 표와 같이 변경되었으며, 그 변경 사유는 주로 학부 졸업이 임박하여 취업 및 대학원 진학 준비로 인한 과제 참여 중단에 해당됨.

표. 연구 기간 중 참여 연구원 변경 사항

연차	구 분	변경 전	변경 후	변경사유
1차년도	참여연구원 변경	신철환	이형진	- 기존 연구원의 학부 졸업 및 취업 준비로 인한 참여연구 원 변경 - 변경 후 학생연구원은 '16.12.24 부터 참여함
2차년도	참여연구원 변경	이형진	남소영	- 기존 연구원의 학부 졸업 및 취업 준비로 인한 참여연구 원 변경 - '17.11.24 부터 참여함

(3) 인력 양성 성과

본 과제의 1차년도 수행 중에 최초 참여 연구원으로 활동하였던 신철환 학생은 2017년 2월 학사 학위를 취득 후 대구경북과학기술원에 석사 과정으로 입학하였으며, 이도경 학생은 2018년 2월에 학사 학위를 취득 후 LG 그룹에 입사하였다.

지원 총인원	지원 대상자(학위별, 취득자)				성별		지역별		
	박사	석사	학사	기타			수도권	대전	기타지역
3			3		2	1	3		

제12장. 참고 문헌

- [1] S. Sundarrajan, K. L. Tan, S. H. Lim, S. Ramakrishna, *Procedia Engineering*, 75, 159-163 (2014).
- [2] S. R. Dods, O. Hardick, B. Stevens, D. G. Bracewell, *Journal of Chromatography A*, 1376, 74 - 83 (2015).
- [3] Z. Zhang, Y. Jiang, M. Chi, Z. Yang, C. Wang, and X. Lu, *RSC Advances*, 5, 94456 - 94461 (2015).
- [4] J. Lannutti, D. Reneker, T. Ma, D. Tomasko, D. Farson, *Materials Science and Engineering C*, 27(3), 504 - 509 (2007).
- [5] H. Wu, W. Pan, D. Lin, H. Li, *Journal of Applied Ceramics*, 1(1), 2 - 23 (2012).
- [6] R. del Rey, J. Alba, J. P. Arenas, V. J. Sanchis, *Applied Acoustics*, 73, 604 - 609 (2012).
- [7] Y.-S. Cho, C. H. Shin, and S. Han, *Nanoscale Research Letters*, 11, 46 - 54 (2016).
- [8] Y.-S. Cho, S. H. Roh, *Journal of Dispersion Science and Technology*, In Press (2018).
- [9] Y. Yang, B. Li, Z. Chen, N. Sui, Z. Chen, T. Xu, Y. Li, R. Fu, Y. Jing, *Textile Research Journal*, 87(3) 261 - 269 (2017).
- [10] Y. Huang, D. Zhou, Y. Xie, J. Yang, and J. Kong, *RSC Advances*, 4, 15171-15179 (2014).
- [11] W. Jin, J. Liu, Z. Wang, Y. Wang, Z. Cao, Y. Liu, and X. Zhu, *Materials*, 8, 7511-7518 (2015).
- [12] Y.-S. Cho, I.-A. Oh, N. R. Jung, *Journal of Ceramic Processing Research*, 17(6), 573 - 580 (2016).

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

210mm×297mm[백상지(80g/㎡) 또는 중질지(80g/㎡)]