

16CTAP
-C0865
65-03

열
공
정

기
반

멀
티
스
케
일

초
단
열

소
재
의

제
조

원
천
기
술

개
발

최
종
보
고
서

2016

국
토
교
통
부

국
토
교
통
과
학

기
술
진
흥
원

Land Infrastructure and Transport R&D Report

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개()
국토교통기술촉진연구사업 제3차 연도 예비 보고서

R&D / 16CTAP-C086565-03

열공정 기반 멀티스케일 초단열 소재의 제조 원천기술 개발 최종보고서

2016.05.19.

주관연구기관 / 서울대학교
협동연구기관 / 뉴욕주립대

국토교통부

(전문기관) 국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘열공정 기반 멀티스케일 초단열 소재의 제조 원천기술 개발’ (연구개발 기간 : 2014.11 ~ 2017.02) 과제의 최종보고서 1부를 제출합니다.

주관연구기관명 : 서울대학교 산학협력단 (대표자) 김성철 (인)
협동연구기관명 : 뉴욕주립대학교 (대표자) Alina Stroia (인)
참여기관명 : (대표자) (인)



19.

주관연구기관책임자: 이우일
협동연구기관책임자: David Hwang
참여기관책임자:

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

Cover Letter for Submission

To President of Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement

Two copies of final report on the project entitled 'Development of Thermal Engineering Based Manufacturing Process of Multi-Scale Super Insulating Materials' (Project Period : 2014.11 ~ 2017.02) are submitted.

2017. 05. 19.

Leading Institute : Seoul National University R&DB FOUNDATION
(Representative) Sungchul Kim (signature)

Collaborating Institute : State University of New York
(Representative) Alina Stroia (signature)



PI, Leading Institute: Woo Il Lee
PI, Collaborating Institute: David Hwang

We agree disclosure of final report on the basis of Agreement between two institutes that partly referred to R&D project management guideline of Korea Ministry of Land, Infrastructure and Transport.
--

보고서 요약서

과제 고유 번호	16CTAP-C08656 5-03	해당 단계 연구 기간	2014.11- 2017.02	단계구분	2/2
연구사업명	중사업명				
	세부사업명	국토교통기술촉진연구사업			
연구과제명	대과제명	열공정 기반 멀티스케일 초단열소재의 제조 원천기술 개발			
	세부과제명	열공정 기반 멀티스케일 초단열소재의 제조 원천기술 개발			
연구책임자	이우일	해당단계 참여 연구원 수	총: 12명 내부: 8명 외부: 4명	해당단계 연구개발비	정 부:300,000천원 상대국: 85,000천원 정부외: 0천원 계 :385,000천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 19명 내부: 13명 외부: 6명	총 연구개발비	정 부:696,000천원 상대국:200,000천원 정부외: 0천원 계 :896,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	서울대학교 산학협력단			참여기업명	
국제공동연구	상대국명: 미국			상대국 연구기관명: 뉴욕주립대학교	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자: David Hwang	
요약				보고서 면수	
나노 입자, 마이크로 입자를 이용하고 다양한 공정기술을 활용하여 멀티스케일 구조체를 구성하고 이를 활용하여 상압하에서 20 mW/m.K 급 열전도 계수를 가지는 고성능 친환경 초단열재 개발을 통해 원천적인 건축물 에너지 소모 최소화 실현 방안을 마련하고자 하였다. 현재 전무한 국내 연구와 화학적인 방식으로 진행되는 EU 프로젝트와는 달리 초단열 소재 개발을 위한 모델링과 전기방사 증강, 초임계유체 등을 이용하여 다양한 열공정 및 레이저 공정 기술 개발 뿐만 아니라 일부 측정을 위해 자체 제작으로 측정시스템을 구성하였다. 이를 통해 SCI 국제논문 4편 이상, 특허 출원 2건 이상의 성과를 내었다. 이런 연구 개발성과를 통해 초단열재 원천기술 확보를 통한 건물 에너지 절감과 각종 발전설비 및 석유화학 공장 등에 적용하는 것뿐만 아니라 부수적인 효과로 화장품, 의학계 등에 나노입자 및 중공구조 기술 적용을 기대할 수 있다.					

[요약문]

연구의 목적 및 내용	●추진 목적 전 세계 에너지 소비가 급증함에 따라 지구 온난화의 주범인 에너지사용을 억제하고 에너지 소비량의 1/3 정도를 차지하는 주거 및 상업 부문에서의 에너지 절약을 위해서는 성능이 우수한 단열소재의 개발이 절실하다. 이를 위한 방안으로 이전부터 단열재로 사용되어온 석고보드의 열전도도는 $0.17 \text{ W/m} \cdot \text{K}$이고, 광물성 섬유(석면, 암면, 유리면, 유리섬유) 및 폴리스티렌은 $30 - 40 \text{ mW/m} \cdot \text{K}$, 폴리우레탄은 $25 \text{ mW/m} \cdot \text{K}$ 정도로 낮지만 일부는 건강에 치명적이고, 널리 사용되는 폴리우레탄은 화재시 유독물질을 배출한다. 따라서 이런 문제점들을 해결할 수 있는 새로운 나노·마이크로 구조체 및 멀티스케일 구조체를 제안하고 상압하에서 $\sim 20 \text{ mW/m} \cdot \text{K}$ 급 열전도 계수를 가지는 고성능 친환경 초단열재 개발을 수행하고자 함. ●연구내용 초단열 소재의 내부 가스를 통한 열전도를 억제하기 위한 소재를 개발하고자 하는 것임. 또한 고체 기질을 통한 열전도는 고체상의 나노 중공체 외피와의 나노스케일 접촉을 유지하게 함으로써 열전달 경로 상에 에너지 캐리어의 병목현상을 유발시켜 단열 성능을 향상하고자 함. 초단열재의 이론적 해석으로부터 구성 입자, 중공구조물(구체, 중공, 다공체)들의 합성 및 결합을 통한 초단열재의 제작 및 제작 공정의 확보, 이를 평가하기 위한 주요 물성 계측 시스템의 구축 및 분석을 통한 성능향상 방안 모색을 주 내용으로 함 1) 멀티스케일 구조 초단열재 열전도 해석 모델 개발 및 이를 통한 최적 구조 설계 2) 마이크로, 나노 중공 구조 제작: 레이저 기반 제작 및 입자 생성 메카니즘 연구 3) 마이크로·나노 커플링 구조 제작: 전기방사, 콜로이드 분무 코팅, 열공정 기반 레이저 조사를 통한 접착 구조 제작 4) 불균일 경로 형성을 통한 포논 산란, 나노스케일 커플링, 에너지캐리어 병목 현상 유도, 적외선 영역 복사열전달 억제를 통한 단열 성능 향상 방안 5) 물성측정을 통한 초단열재 성능 평가 및 성능 향상 방안 탐색: 열전도도(비정상 열전도 계측 방법), 접착강도(ASTM D3330), 표면경도(ASTM D3363) 6) 레이저 조사를 통한 비접촉식 물성 계측 방법 모색
연구개발성과	●SCI 국제논문 4편 이상, 특허 출원 2건 이상 ●다공성 열전도에 대한 모델을 정립 및 시뮬레이션 수행 ●전기 방사(electrospinning) 전위증강 기술, 폴리머-입자 결합구조 혼성폼, 혼성 폴리우레탄 폼(PU foam), 전기방사 에어로젤 복합구조, 멀티스케일 폴리머 포밍 기술을 개발
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	●초단열재 원천기술 확보를 통한 건물 에너지 절감 에어로젤이나 진공단열패널과 같이 비싼 가격이나 시공성 등의 문제로 현실적으로 건물에 적용이 힘든 기존의 초단열재들과 달리 합리적인 가격과 뛰어난 성능으로 건물의 에너지 소모를 크게 감소 가능. 특히, 동절기에는 본 연구에서의 초단열재는 열전도계수가 20 mW/mK 급으로 매우 낮기 때문에, 외부로의 열손실을 20% 이상 줄일 수 있는 원천기술을 확보하는 계기로 기대. ●각종 발전설비 및 석유화학 공장 등에 적용 막대한 열원을 사용하는 각종 발전설비나 석유화학 공장 시설 및 배관 등의 관련 기간시설 등의 불균일한 이음새, 지지부에 적용 시 높은 단열성능과 우수한 적용성을 기반으로 추가적인 에너지 절감을 기대할 수 있으며, 효율적인 열원 보호를 통해서

	작업자의 안전사고 예방 등 추가적인 효과를 기대. •화장품, 의약계 등에 나노중공입자 및 중공구조 기술 적용 본 연구를 통해 획득할 수 있는 나노 중공입자의 제조, 분산, 접합, 계층 등에 관련 된 원천기술들은 중공구조를 사용하여 화장품의 흡착, 전달을 다루는 화장품 업계 및 중공구체를 이용한 의약품의 약물전달(drug delivery) 분야 등 다양한 활용이 가 능 •국제협력 가능성 초단열재 제작에 관한 원천특허를 기반으로, 향후 국제공동연구기관을 통해 미국대 학 및 국가연구소 (미국 DOE 산하 Brookhaven National Laboratory, Argonne National Laboratory, Lawrence Berkeley National Laboratory 등) 및 New York State의 건물 에너지 전문기관 및 회사들과 연합, 미국 내 DOE 혹은 New York State 전략에너지 펀딩기관 등 여러 경로로 국제공동연구 펀딩을 요청할 기회가 있 을 것으로 기대되며, 이 경우 공동연구기관들로부터도 cost-matching을 제공 받을 가능성이 있음. 향후, DOE산하 기관을 통해 우수한 기술을 기반으로 유럽을 비롯한 다양한 국가들의 기관들과 연구협력도 기대함.				
핵심어 (5개 이내)	초단열	열전달 기작	중공 나노구조	레이저 재료공정	멀티스케일 복합재료

< SUMMARY >

Purpose & Contents	● Research Purpose - Development of environment-friendly super-insulating material (20 mW/m·K Class) using hybrid micro-nanostructure strategy and multiscale energy transport concept - Minimizing energy consumption during super-insulating material manufacturing process ● Research contents To reduce thermal conductivity by implementing interior gas within super insulating materials: 1) closed cell structure, 2) inner vacuum pores, 3) inner pore surfaces with low radiative emission rate, 4) low diffusion coefficient of air and water, 5) mechanical strength that can resist against buckling, 6) material that can suppress energy spreading due to local damage induced thermal exchange. Thermal insulation through solid medium can be also improved by setting bottleneck in terms of conductive thermal transport; micro hollow spheres will be connected via nano hollow spheres. - Detailed contents 1) developing analytical thermal model for multiscale super-insulating structures and design of optimal structures 2) manufacturing nano hollow structures: laser assisted manufacturing of nano hollow structures with studies on fundamental mechanism 3) manufacturing hybrid micro-nano structures for super-insulation: manufacturing of optimal binding structures using hybrid nozzle, colloids spray coating, and laser assisted processes 4) performing research to improve insulation performance by introducing phonon scattering paths via nano scale coupling as bottleneck phenomenon in energy carrier, and suppressing radiation heat transfer in infrared zone near room temperature 5) exploring methods to measure key properties as performance indicators: thermal conductivity (steady and transient thermal conduction measurement methods), mechanical strength characteristics (ASTM D3330), surface hardness (ASTM D3363)					
Results	● more than four international papers (SCI(E)), more than two patent applications ● development of manufacturing method for super-insulating materials					
Expected Contribution	● Reduction of energy consumption by procuring original technologies for manufacturing super-insulating materials : Distinct from conventional aerogel or vacuum insulation panel that is not readily applicable to building application due to issues on cost or construction compatibility, new manufacturing means we have developed can significantly reduce energy consumption for building construction with reasonable cost and high performance. Especially, it is anticipated that thermal loss to building exterior can be reduced by > 20% during winter season, by using super-insulation materials developed through this project (low thermal conductivity approaching ~29 mW/mK). ● Application for power plants and petrochemical plants : When applying on power or petrochemical plant facilities that rely on tremendous amount of heat sources, significant energy savings are expected on the basis of superior thermal insulation performance compatible with arbitrary engineering surfaces can contribute to accident prevention ● Application of nano hollow structure technology to cosmetic, medical fields : Original technologies secured by this project can be applied to the various other areas including drug delivery, or micro powder adhesion especially for medical and cosmetic fields.					
Keywords	super-insulation	heat transfer mechanism	hollow nanostructure	Laser processing	multiscale composite	

〈 Contents 〉

1. Outlines of the research project	8
2. State of the art in the technology development	10
3. Contents and results of the research	14
4. Achievements and contributions in related area	110
5. Application plan of the R&D results	113
6. Scientific and technological informations obtained in this research	114
7. Security level of research results	114
8. Registered facility and apparatus for research on NTIS	114
9. Safety action at laboratory in the research process	115
10. Representative results of the research project	117
11. Others	118
12. Reference	118

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	8
2. 국내외 기술 개발 현황	10
3. 연구 수행 내용 및 성과	14
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	110
5. 연구개발성과의 활용 계획	113
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	114
7. 연구개발성과의 보안등급	114
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	114
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	115
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	117
11. 기타 사항	118
12. 참고 문헌	118

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

1.1. 추진 목적

나노 구조체 및 멀티스케일 구조체를 활용한 상압하에서 $\sim 0.02 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 급 열전도 계수를 가지는 고성능 친환경 초단열재 개발.

- 열공정 기반 마이크로·나노 접합 멀티스케일 중공 구조
- 열공정기반 나노쉬트(나노화이버/나노입자망) 복합 재료 구조
- 레이저 기반 열적 초단열재용 입자생성
- 레이저 기반 입자융합으로 초단열재 제작 및 제작공정

1.2. 추진 배경

- 지속적인 에너지 원가와 수요의 상승으로 인한 전력난 및 국가 에너지 소모 감축이 사회적 이슈로 대두: 고성능 초단열재의 개발을 통한 원천적인 건축물 에너지 소모 최소화 실현 방안
- 지구 온난화 해결을 위한 온실가스 감축 요구: 건축물 에너지 소모 축소 필요
- 기존 단열재 및 초단열재의 한계(성능, 유해성, 가격, 적용성 등) 극복 필요: 친환경·고성능 초단열재 개발로 해결하고자 함.
- 마이크로·나노 멀티스케일 구조를 통해 고성능 초단열재 제작: 제작방법에는 열공정 기반 접근방법 및 레이저 기반 나노 입자생성·조립 및 흡착·응착 기술을 활용하고자 함.

1.2.1. 기술적·경제적 성과

본 연구의 멀티스케일 초단열재는 단순한 마이크로·나노미터 크기의 중공 구조를 사용한 기존의 연구들과는 달리 마이크로 구조물과 나노 구조물을 결합하여 열전도 계수 저감을 극대화하여 높은 단열 성능을 기대할 수 있다. 이를 통하여 기존의 초단열재에 비하여 합리적인 가격과 높은 단열 성능으로 전량 수입에 의존하고 있는 초단열재의 기술 도약에 기여함과 동시에 원천기술을 확보하여 해외시장 진출의 기반을 마련할 수 있다. 고성능 초단열재의 도입을 통하여 건물의 에너지 손실을 근본적으로 억제함으로써 건축물 냉·난방에 사용되는 에너지를 크게 감소시켜 국가적인 냉·난방 에너지 절약에 기여할 뿐만 아니라 정부 차원의 온실가스 감축 정책에 크게 기여를 할 것으로 기대된다.

2. 연구개발의 필요성

- 전세계 에너지 소비가 급증함에 따라 지구 온난화의 주범인 에너지사용을 억제하고 에너지 소비량의 1/3 정도를 차지하는 주거 및 상업 부문에서의 에너지 절약을 위해서는 성능이 우수한 단열소재의 개발이 절실함.
- 전통적으로 사용되어온 석고보드의 열전도 계수는 $0.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 이고, 광물성 섬유(석면, 암면, 유리면, 유리섬유), 폴리스티렌은 $0.03 - 0.04 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 이며, 폴리우레탄은 $0.025 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 정도임. 이들 중 일부는 건강에 치명적이고, 널리 사용되는 폴리우레탄은 화재시 유독물질을 배출함.
- 매우 고가이긴 하지만 최근 많은 주목을 받고 있는 진공단열패널(VIP)은 코어물질을 외피로 밀봉하여 고진공 하에서 열전도 계수를 $0.004 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 로 낮출 수 있으나, 미세 구멍(핀홀)이 생기거나 수증기가 침투하면 기존의 단열재 수준이하로 성능이 크게 떨어지게 되는 단점이 있고, 또한 현장 적용성도 매우 나쁘고 외피가 열교 역할을 하기 때문에 실질 효과는 크게 떨어지는 단점이 있음.
- 아직도 중공구체 나노입자의 제조는 어렵고 고가이며 실험실 연구단계에 머물러 있어서, 거시적인 관점뿐만 아니라 미시적인 관점에서 경쟁력있는 초단열 소재의 제조공정 및 시스템 개발, 특히 친환경 고성능 초단열소재의 개발이 절실히 필요함. 제로 에너지 건물(ZEB)을 위해 공기수준의 열전도 계수를 갖는 초단열재의 개발이 시급함.
- 나노스케일 초단열재는 고체간의 나노접촉(nano-contact) 및 나노 공극(pore)의 공기분자간 충돌 억제효과로 가장 유망한 초단열재로 인식되고 있음. 특히, 유럽의 주도로, 중공 실리카 나노구체 (Hollow

Silica Nano-Spheres, HSNS)의 입자들을 기본단위로 융합 구성하는 나노-초단열재의 개발에 집중하고 있음.

- 각각의 HSNS들을 초단열 건축소재로 융합하는 과정에서, 최소 열전도 계수와 충분한 기계적강도 및 수명을 동시에 확보해야한다는 까다로운 요건으로 인해 세계적으로 공식 검증된 기술이 부재한 상태임. 또한 현재의 HSNS를 포함한 초단열재용 입자들은 주로 화학적 방법으로 합성되므로, 환경오염, 제한적 정밀도 등의 문제가 있음. 따라서 새로운 나노-초단열재 공정 관련 원천기술 확보를 통해 시장 확대 및 경쟁력 확보에 주력해야 함.

3. 연구개발 범위

- 연구내용(기존 연구와 차별화된 내용): 초단열 소재의 내부 가스를 통한 열전도를 억제하기 위해서는 1) 밀폐기공 구조, 2) 기공내부 진공, 3) 낮은 방사율의 기공내면, 4) 매우 낮은 공기 및 수분 확산율, 5) 좌굴이 발생하지 않는 기계적 강도 6) 흡집이나 손상시 국소 열교로 제한되어 에너지가 다른 곳으로 전파되지 않는 소재를 개발하고자 하는 것임. 또한 고체 기질을 통한 열전도는 고체상의 나노중공체 외피와의 나노스케일 접촉을 유지하게 함으로써 열전달 경로상에 에너지 캐리어의 병목현상을 유발시켜 단열성능을 향상하고자 함.

초단열재의 이론적 해석으로부터 구성 입자, 중공구조물(구체, 중공, 다공체)들의 합성 및 결합을 통한 초단열재의 제작 및 제작 공정의 확보, 이를 평가하기 위한 주요 물성 계측 시스템의 구축 및 계측결과 분석을 통한 성능향상 방안 모색을 주 내용으로 하며 세부적인 연구내용은 다음과 같다.

- 세부연구내용(국제공동연구 포함)

- 1) 멀티스케일 구조 초단열재 열전도 해석 모델 개발 및 이를 통한 최적 구조 설계
- 2) 마이크로, 나노 중공 구조 제작: 레이저 기반 제작 및 입자 생성 메카니즘 연구
- 3) 마이크로·나노 커플링 구조 제작: 하이브리드 노즐, 콜로이드 분무 코팅, 열공정 기반 레이저 조사를 통한 접착 구조 제작
- 4) 불균일 경로 형성을 통한 포논 산란, 나노스케일 커플링, 에너지캐리어 병목 현상 유도, 적외선 영역 복사열전달 억제를 통한 단열 성능 향상
- 5) 물성측정을 통한 초단열재 성능 평가 및 성능 향상 방안 탐색: 열전도 계수(비정상 열전도 계측 방법), 접착강도(ASTM D3330), 표면경도(ASTM D3363)
- 6) 레이저 조사를 통한 비접촉식 물성 계측 방법 모색

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 관련 분야의 국내외 연구동향 및 학술적 성과

열공정 기반 멀티스케일 초단열재 관련 국내외 연구는 전무하며, 화학적 방법에 기반한 연구로는 노르웨이 주도로 EU 프로젝트가 진행되고 있다. 본 장에서는 주로 일반적인 화학적 방법에 기반한 나노입자, 코팅단열재, 진공단열패널 기술동향 분석을 간단히 서술한다.

1.1. 국가 연구개발사업 유사연구 실적

●에너지 절약형 그린 하이브리드 코팅소재 개발(지식경제부, 한양대학교)

다공성 충전제 자체 개발 및 이를 이용하여 외장 고온단열재(목표: $k < 0.03 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 및 차열도료 등의 개발을 목표로 하고 있다. 다공성 충전제의 경우 환경오염 문제를 피하기 위하여 세라믹을 이용한 충전제 제작 및 공정기술을 개발하였고, 베타레진 등을 사용하여 외벽에 설치시 발생할 수 있는 방수기능을 추가하였다. 페롭스카이트형 산화물을 이용하여 창호형 차열 코팅제를 개발하였고, 환경문제로 사용이 금지되고 있는 유리섬유(glass fiber)를 사용하지 않는 외장 단열재를 개발하였다.

(단위 : 억원)

부처명	사업명	과제명	예산	비 고
지식경제부	청정제조기반산업원천기술개발(R&D)	에너지 절약형 그린 하이브리드 코팅소재 개발	0.3	한양대학교
지식경제부	에너지자원기술개발지원	제로에너지 대응 주거용 건물의 복합 외피시스템 개발	8.4	한국건설기술연구원
중소기업청	창업성장-1인창조	상온 건축 및 산업용 에어로젤 단열 도료 개발	0.77 (정부0.42+민간0.35)	(주)관평기술
교육부	일반연구자지원	반사형과 저항형 단열을 복합한 고효율 단열재 개발	0.59	한라대학교

●제로에너지 대응 주거용 건물의 복합 외피시스템 개발(지식경제부, 한국건설기술연구원)

건축기술과 에너지기술을 복합하여 제로에너지 건물을 만들기 위해서 초단열 외피 모듈 개발 및 냉난방 모듈 개발 등을 진행하였다. 진공단열패널(vacuum insulated panels, VIP)을 사용하여 초단열($k \sim 0.005 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 외피 모듈 개발을 목표로 하고 있으며, 추가적으로 태양 복사열을 차단하기 위한 유리코팅용 차열 도료 개발을 진행하고 있다.

●상온 건축 및 산업용 에어로젤 단열 도료 개발(중소기업청, (주)관평기술)

에어로젤의 재료가 되는 실리카 및 이산화티타늄을 이용한 무기 분말의 저밀도 조성 합성 및 단열 성능 증대를 위한 조성 최적화 연구를 진행함. 단열 및 난연을 위한 유·무기 바인더 조성에 대한 연구 및 에어로젤이 단일 재료일 경우와 바인더를 추가하였을 경우의 차이점 분석 및 최적화에 대한 방안에 대한 연구를 진행하였다.

●반사형과 저항형 단열을 복합한 고효율 단열재 개발(교육부, 한라대학교)

알루미늄의 지방산염을 활용하여 반사형 단열재(차열재)를 개발하는 것으로 목표로 하며, 알루미늄은 박판 형태로 제작되며 순수하게 차열재로의 역할을 담당하고 알루미늄 박판 사이에 단열을 위해서 폴리에틸렌 폼을 주재료로 한 다공층을 추가하여 단열과 차열 기능을 복합한 복합 단열재 개발에 대한 연구를 진행하였다.

1.2. 관련분야의 국내외 연구동향 및 학술적 흐름 분석

건설분야는 세계적으로 급격히 변화하는 그린건축자재에 대한 성능요구가 환경친화성에 초점을 맞추게 되면서 삶의 질 향상과 건축물 자체의 환경부하저감, 에너지저감성능이 요구되고 있다. 국토해양부 건설기술혁신사업의 일환으로 '탄소 저감을 위한 순환자원 건축자재 실용화 연구단'이 한국건설기술연구원을 중심으로 2010년부터 구성되었고, 흙드 실리카(fumed silica, FS)를 이용한 열전도 계수 0.02급 난연 단열재 개발 연구에서는 순환자원 FS 신소재 가공기술, 순환자원 FS 신소재를 이용한 단열재 제조기술, 테스트베드를 통한 실용화와 제품화 검증 연구가 진행되고 있다.

슈퍼썸(SuperTherm)은 NASA의 마셜 우주 센터(Marshall Space Center)가 열전도 계수에 대한 수년간의 연구개발한 결과로 나온 제품이다. 슈퍼썸은 건물의 외부와 내부 간의 열교환을 제어할 수 있어서 벽의 바깥 면에 코팅했을 때 외부 열과 습기가 벽 속으로 들어오는 것을 차단할 수 있기 때문에 단열효과를 증가시킬 수 있다. 이것을 사용하면 겨울 동안 내부 열이 벽을 통해서 외부로 방출하지 않도록 하기 때문에 열손실을 억제한다.

단열성능을 겸한 세라믹페인트는 수용성 무기계 고성능 아크릴수지 혼합물이다. 세라믹은 햇빛과 복사열을 반사하고 세라믹혼합물은 코팅박막을 통해 전도되는 열을 차단한다. 아크릴 혼합물은 우레탄에 탄성과 강건한 성질을 제공한다. 단열 겸용 세라믹 페인트는 나무, 금속, 콘크리트, 일반 벽체보드, 돌, 스티코와 같은 내·외장 벽체에 적용할 수 있고, 금속, 고무, 타르 또는 아스팔트 싱글과 같은 지붕 표면에도 적용할 수 있다. 단열겸용 세라믹페인트는 적용 후 1주일의 양생기간이 필요하고, 독성이 없어서 친 환경적이며, 불에 타지 않으며, 화염확산시험도 만족하고 있어서 기존 세라믹페인트가 갖는 장점은 모두 포함하고 있다. 단열세라믹 첨가제 분말은 압축강도 6,000 psi 정도, 열전도성은 0.1 W/m·K 수준이다.

초단열재의 경우 탁월한 단열성능을 가진 에어로젤 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다. 에어로젤은 단열재뿐만 아니라, 프랑스, 독일, 스웨덴 등에서 HILIT 에어로젤 창(Highly Insulating and Light Transmitting aerogel glazing for windows) 프로젝트 연구를 통하여 투명한 일체형 다공체를 응용한 단열 창유리의 상용화가 시도되는 등 이를 응용한 다양한 제품기술들이 연구되고 있다. Aspen, carbot 등 전용특허를 가진 회사에서 생산하는 에어로젤의 경우 상온·상압에서 약 0.010~0.020 W/m·K 정도의 가장 낮은 열전도계수 연구들이 보고되고 있으나 가격이 워낙 고가이기 때문에 우주탐험, 심해석유 채굴 파이프 등의 특수한 경우로 용도가 한정되어 있으며, 경제적인 생산방법이 개발되기 전에는 범용적인 용도로는 사용이 극히 제한적일 것으로 예상되고 있다.

진공단열패널(VIP, vacuum insulation panel)의 경우 열전도 계수가 에어로젤 보다 훨씬 낮은 약 0.005~0.01W/m·K 정도의 열전도계수가 보고되고 있으나, 가격이 상당히 고가이고 마이크로미터 크기의 핀홀에 의해서도 수분이나 공기의 침투가 발생할 수 있으며, 충격 파손 등이 발생하여 초고진공이 풀릴 경우 성능이 급격하게 저하될 수 있는 치명적인 결함이 있다. 또한 건설 현장에서 필요한 절단 등의 현지 가공이 불가능한 단점이 있다. 뿐만 아니라 내부를 1 Pa 이하의 고진공으로 유지하기 위해 필수적인 외피 덮개를 통해서도 열전달이 발생하고, 이 외피가 열교(thermal bridge) 역할을 하기 때문에 실질적인 효과는 기대만큼 크지 않다.

이외에 나노 다공성 실리콘, 실리카 중공구, FS(fumed silica), 유리구, 진공중공구 등 여러 종류의 다공성 재료들을 활용하여 열전도 계수를 낮추려는 연구들이 시도되고 있으며, 이들 중공구체의 크기는 마이크로미터에서 나노미터까지 다양한 분포를 가지고 있다. 하지만 단순히 중공 구조만을 이용하는 방법으로는 대부분 공기보다 높은 0.03~0.1 W/m·K 수준의 열전도 계수를 나타내고 있다.

2. 국내외 관련 기술 특허 동향

2.1. 국내 기술 동향

고성능 단열재는 국내의 경우 아직까지는 학술연구수준으로 깊이 있는 연구들이 진행되지 않고 있으며 현재 판매되고 있는 제품 또한 기초적인 수준에 머무르고 있다. 화장품용으로 사용되는 실리카 다공성 충전제(선진화학), 볼포제를 이용한 유리 다공성 충전제(한국유리), 천연유리를 원료로 한 다공성 충전제(경동세라텍), 35 μ m급 무기 다공성 충전제(에너지기술연구원), 유리 포밍(glass forming, 한국세라믹기술원), 실리카 포밍(silica foaming, RIST) 등이 국내에서 연구 또는 판매되고 있는 다공성 충전제이

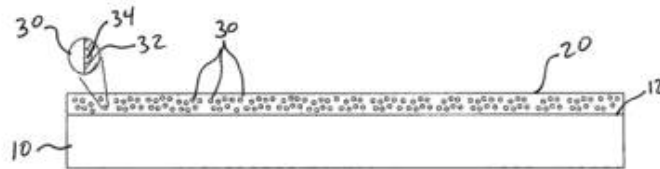
다. 산화페인트의 경우 일본의 Nagashima사와 기술제휴로 단열 도료를 공급하고 있는 실정이다.

2.2. 해외 기술 동향

해외의 경우 이미 상당히 깊이 있는 연구들이 진행되어 일부 제품들이 극히 제한된 용도이지만 판매되고 있다. 미국 Aspen, carbot 사의 경우 에어로젤을 이용한 특수용품을 판매하고 있으나 높은 가격으로 인해서 군사 목적이나 우주산업, 심해 장치산업 등의 특수한 경우에 한정되어 있다. 독일 Degusa사에서는 나노입자 미립자를 판매하고 있으나 이 역시 매우 고가로 응용에 제한이 따르고 있다. 시라즈사에서는 화산재 다공성 충전제를 이용한 각종 단열재, 단열필름, 코팅막, 열교환도료 등의 제품들이 출시하고 있다. 이 외에 coring사의 밀폐 기공형성 기술을 이용한 유리 폼(glass foam), microtherm사의 나노 파우더 패킹 및 성형기술을 이용한 나노 기공 단열재, Mascoat사의 단열 코팅재 등이 있다. 하지만 대부분의 경우에 중공입자나 기타 다공체를 바인더에 단순히 분산한 간단한 구조를 가지고 있기 때문에 대부분 공기의 2배 수준 이상의 높은 열전도계수를 나타내고 있다.

2.3. 관련 특허

2.3.1. Thermally insulating primer paint filled with microspheres(미국, 발행번호: US20120121888 A1, 발명자: James William Klett, Nicholas A. Lowden, Claudia Alexandra Walls): 1~100 μm 의 카본 구체를 페인트에 분산시킨 후(1~30 wt.%) 도포함으로써 페인트의 단열 성능을 향상시킴.



2.3.2. Insulating paint for interior and exterior of buildings and method of making same(미국, 발행번호: US4623390 A, 발명자: John A. Delmonico): glass 마이크로 구체 및 hollow glass extender를 페인트 합성시 분산시킴으로써 페인트의 단열 성능을 향상시킴.

2.3.3. Amendola (2013)이 리뷰페이퍼에 예시한 바와 같이, 액체 내에서의 레이저 ablation과정을 통해 나노 입자를 생성하는 기술은 상온에서 고체로 존재하는 거의 모든 원소에 관해 테스트가 되어 있는 매우 active한 연구영역. Yan (2010)이 실험적으로 hollow 나노입자까지도 구현함.

- 대표적으로 언급한 상기의 특허 외에도 수많은 최근 특허들이 있지만, 본 연구에서 제안하는 방식의 초절연재 개발용으로는 현재까지 파악한 바로는 논문이나 특허가 없음. 본 연구에서는 열공정 기반 멀티스케일 초단열재 및 중공 나노 입자생성 과정과 관련한 새로운 원천특허 전략의 개념으로서 펄스 레이저로 발생된 cavitation 버블에, 2차적 연속레이저 빔을 결합하여 template에 해당하는 버블의 안정성 및 생애주기(life time)을 조정하여 중공구의 크기, 두께, 다공성 등을 조정하고 입자생성 과정의 안정성을 도모하고자 함.

- 본 과제에서는 원천기술 전략(그림 4)으로는 레이저 나노입자 생성 과정과 흡착과

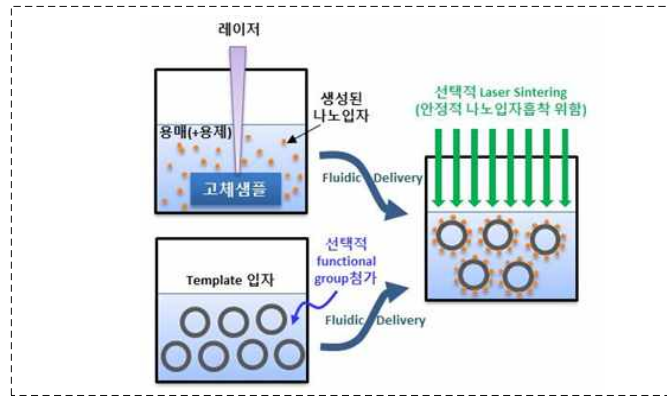


그림 4. <안정적 나노입자 흡착을 통한 초단열재의 기계적 강도 및 내구성 향상 전략의 예, SUNY David Hwang 아이디어의 개념도>

정을 분리하고, 유로를 통한 지속적 생산능력 그리고 흡착성을 증진하기 위해 template입자 솔루션에 기능성 그룹을 추가하거나 흡착 이후 선택적 레이저 소결공정을 거침으로써, 초절연재의 기계적 강도 및 생애주기를 향상시키고, 단열특성의 저하 없이 기계적 강도 및 내구성을 향상시키는 레이저 소결 공정에서도 새로운 원천기술 확보가 가능할 것으로 판단하고 있음.

제3장. 연구 수행 내용 및 성과

0. 개요

본 연구과제의 목표는 나노 구조체 및 멀티스케일 구조체 개념을 적용하여 상압하에서 $\sim 0.029 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 이하의 열전도 계수를 갖는 고성능 친환경 초단열재 원천기술을 개발하는 것이다. 멀티스케일, 즉 나노스케일, 마이크로스케일의 미세구조를 형성하고 밀리스케일 크기를 갖는 형상을 갖는, 구조체를 달성하기 위한 전략으로 기 제작된 나노중공입자의 구입 및 레이저 기반으로 한 자체 제조 방법으로 나노입자를 확보하고, 마이크로 스케일은 기존의 상용화된 마이크로 입자를 확보한다. 이들을 유기 폴리머 바인더로 접합하되 일차적으로 열성능을 확보하고 최소한의 기계적 성능을 확보할 수 있도록 하기 위하여 최소한의 접착을 이루도록 하였다. 연구목표를 달성하기 위하여 열공정 및 레이저 공정을 기반으로 다음과 같은 다양한 공정을 시도하였다. 먼저 다공성 열전도에 대한 모델을 정립하고 시뮬레이션을 수행한 다음, 이를 바탕으로 전기 방사(electrospinning) 전위증강 기술, 폴리머-입자 결합구조 혼성품, 혼성 폴리우레탄 폼(PU foam), 전기방사 에어로젤 복합구조, 멀티스케일 폴리머 포밍 기술을 개발하였다.

소재의 물성을 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM), 열중량분석기(TGA), 미세주사열량계(DSC), 만능시험기(UTM), 열전도측정기기를 사용하였다. 주사전자현미경으로 멀티스케일 재료의 내부 구조를 관찰하였고, 열중량분석기 및 미세주사열량계를 사용하여 구성성분들을 확인하였다. 또한 만능시험기를 사용하여 압축강도를 비롯한 인장강도, 굽힘강도 등 기계적 물성을 측정하였고, 열전도 계수 측정법으로 열전도 계수를 측정하였다. 일반적으로 재료의 중요한 열물성에는 매질 내에서 열전달을 나타내는 열전도계수, 열저장 능력을 나타내는 비열용량, 온도변화의 전파속도를 나타내는 열확산계수가 있다. 열전도 계수 측정을 위한 방법은 크게 정상상태법과 비정상상태법으로 나눌 수 있다. 정상상태법은 정확하지만, 측정에 많은 시간이 소모되고, 설비장치가 크고 고가여서 유지관리비가 많이 지출된다. 과도 열전도 방법에 의한 열적 물성 계수 측정 방식은 장치가 간단하고 측정 시간이 비교적 짧으며, 열전도 계수와 열확산계수를 동시에 측정할 수 있고 측정 가능한 열전도 계수의 범위가 넓다. 그러나 정확한 측정에는 숙련된 기술과 많은 경험을 필요로 하며, 이는 센서의 종류 및 가열방식에 따라 세부적으로 분류되며, 각각은 전문기업의 고유한 기술로 보호되고 있다. 본 연구에서는 소재 구성성분에 따른 시편의 크기와 특성, 환경 조건에 적합한 측정방식을 채용하였고, 불가피한 경우에는 측정시스템을 자체 제작하거나 구성하여 사용하였다.

본 연구에서는 다양한 나노/마이크로 단열 요소들의 조합을 통한 초단열 성능을 구현하는 복합재료를 제조 공정들을 개발하였다. 나노/마이크로 중공 입자, 에어로젤, 나노 섬유, 폼 재료 등의 단열 성능을 갖는 구조체들을 기본 단위로 하여, 그림 0.1과 같은 6가지의 조합을 구상하였고 이에 따라 초단열재 제작을 시도하였다. 단열 성능을 구현하기 위한 기본적인 원리는, 첫째로 열전달 채널을 수많은 나노/마이크로 구조체의 조합을 통해 복잡하게 구성함으로써 포논(phonon)의 이동 경로에 경계 및 계면 산란 등을 발생시키고 열 저항을 극대화 하는 것과, 둘째로 열전달 채널 내에 초단열 성능을 갖는 재료(에어로젤, 나노/마이크로 중공 입자)를 배치하여 열전달을 차단하는 것이다.

그림 0.1에 모식도로 표현한 바와 같이, 나노 섬유들 사이에 마이크로 중공 입자를 첨가한 구조(1), 나노 섬유 내부에 나노 중공 입자 첨가 또는 나노 기공 구조 구현(2), 나노 섬유 사이에 초단열재로 알려진 에어로젤을 첨가한 구조(3), 나노 섬유 내부에 에어로젤을 첨가한 구조(4), 폴리우레탄 등의 폼 재료의 나노 스케일 셀 벽 내부에 나노 중공 입자를 첨가한 구조(5), 마이크로 중공 입자들의 계면에 나노 중공 입자를 최소한의 바인더를 사용하여 배치한 구조(6) 등을 통해 $0.02 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 급의 초단열재들을 개발할 수 있었다.

Thermal insulation microstructures road-map

1. Micro Hollow Spheres on Nano-fibers
2. Nano-pore Structures in Nano-fibers
3. Silica Aerogels on Nano-fibers
4. Silica Aerogels in Nano-fibers
5. Foam with Nano-pore Structures
6. Nano Contacts bet. Micro Hollow Spheres

- Binder polymer
- Micro Hollow Sphere
- Nano Hollow Sphere, Nano-pore
- ⬤ Silica Aerogel

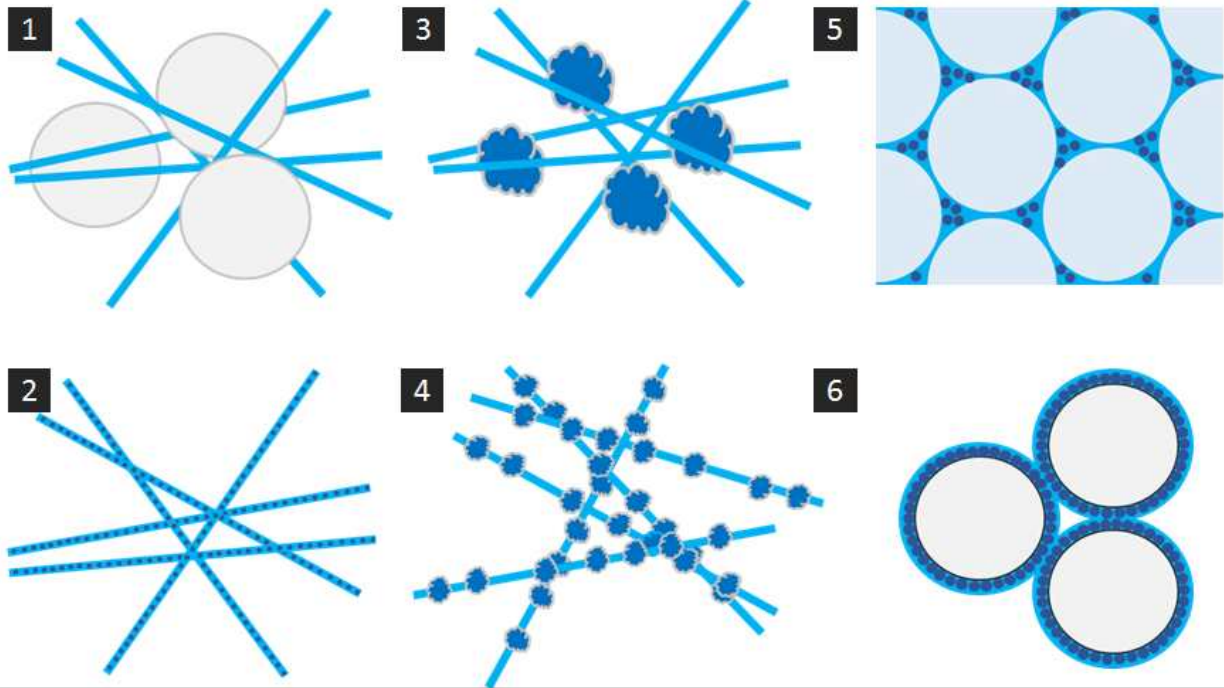


그림 0.1 나노/마이크로 단열 요소들의 다양한 조합을 통한 초단열 성능 구현 모식도

1. 멀티스케일 열전달 해석 모델링

1.1 누센효과(Knudsen effect)로 인한 공기 열전도 계수 및 포논 열전도 계수 저감 이론 모델 개발

1.1.1. 누센효과로 인한 열전도 저감

열전도(heat conduction)은 일반적으로는 확산에 의한 열전달 현상이지만, 계의 특성 길이가 열에너지의 운송자인 포논이나 기체 분자의 평균자유행로(mean free path)와 비슷한 수준으로 작아질 경우 열전도계수(thermal conductivity)가 급격하게 감소하게 된다.

상온·상압에서 공기의 평균자유행로(mean free path)는 약 50nm 정도로 알려져 있으며, 계의 특성길이(characteristic length)가 이와 비슷한 수준으로 작아지게 된다. 이때 공기의 열전도 계수의 변화는 계의 특성길이 뿐만 아니라 공기의 종류뿐만 아니라, 온도 및 압력에도 영향을 받게 된다. 이는 공기의 평균자유행로가 일정한 값이 아닌 온도, 압력의 함수로 표현된다.

일반적으로 알려진 공기의 누센효과에 의한 열전도 계수는 다음과 같이 표현된다(Kaganar model).

$$k = \frac{k_0}{1 + 2\beta Kn} \quad (1.1)$$

이때 k 는 기체의 열전도 계수, k_0 는 자유기체(free gas) 상태의 기체의 열전도 계수, β 는 기체의 특성에 따른 상수, Kn 는 누센수로 λ/L 로 정의되고, λ 는 기체의 평균자유행로, L 는 계의 특성길이를 나타낸다.

평행한 무한 평판 사이에서 평판 간의 거리가 기체의 평균자유행로 수준으로 작아지게 되면, 열전도 현상이 확산현상이 아닌 벌리스틱 전달현상(ballistic transport)으로 바뀌게 된다. 이때 벽면에서 벽면과 기체분자 간에 온도 슬립(temperature slip) 현상이 발생하게 되며 이로 인한 열전달 저감 정도에 따라서 β 값이 결정된다. β 는 적응계수(accommodation coefficient)와 단열계수(adiabatic coefficient)의 함수로서 1.5에서 2 사이의 값을 가진다.

기체의 평균자유행로는 상수 값이 아닌 기체의 종류와 온도, 압력의 영향을 받아 변화하며 다음과 같이 표현된다.

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_g^2 P} \quad (1.2)$$

이때 k_B 는 볼츠만상수, T 는 온도, d_g 는 기체 분자의 직경, P 는 압력이다. 압력이 높아지게 되면 기체의 밀도가 높아지게 되고 이로 인하여 평균자유행로가 짧아지는 효과가 발생한다.

1.1.2. 압력에 따른 자유기체 상태의 기체의 열전도 계수 변화 고려

기체의 압력에 따른 누센효과를 정확하게 예측하기 위해서는 자유기체 상태의 열전도 계수(k_0) 또한 압력에 따라서 변화한다는 점을 고려하여야 한다. 압력이 높아지게 되면 기체의 밀도가 높아지기 때문에 기체의 단위 체적 당 비열이 증가하게 되어 자유기체 상태의 열전도 계수인 k_0 또한 변화하게 된다. 압력에 따른 기체의 단위체적당 비열의 변화에 대한 연구들이 거의 진행되지 않아, 자유기체 상태의 열전도 계수 k_0 의 압력에 따른 변화에 대한 기존 예측결과로부터 구한 피팅식을 통하여 예측한다. Swimm 등은 아르곤과 헬륨에 대하여 압력에 따른 자유기체 상태 열전도 계수값을 예측하였고 이 데이터를 바탕으로 압력에 따른 자유기체 상태의 열전도 계수 피팅식을 다음과 같이 구하였다.

$$k_0 = 1.5654 \times 10^{-1} + 3.5717 \times 10^{-10} P + 1.3938 \times 10^{-18} P^2 \quad (1.3)$$

동일한 방법으로 아르곤 기체의 압력에 따른 열전도 계수의 피팅식을 계산하였다.

$$k_0 = 1.7549 \times 10^{-2} + 4.2968 \times 10^{-10} P + 4.2316 \times 10^{-18} P^2 \quad (1.4)$$

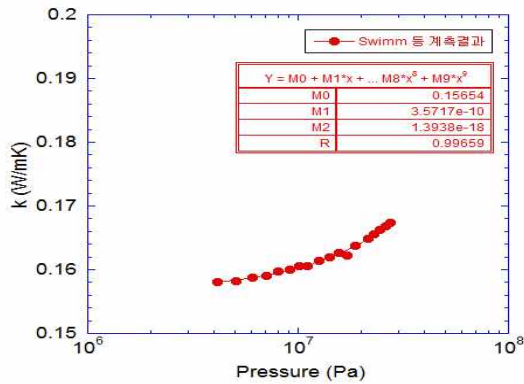


그림 1.1 자유기체 상태에서 압력에 따른 헬륨가스 열전도 계수 변화

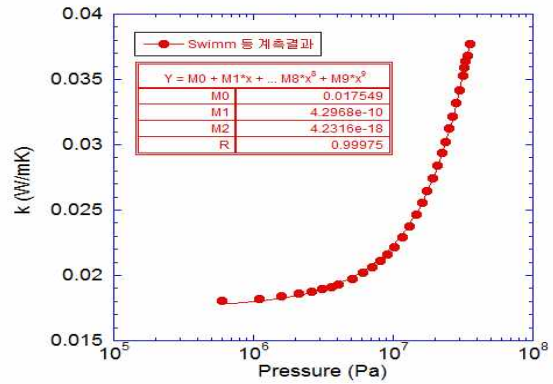


그림 1.2 자유기체 상태에서 압력에 따른 아르곤 가스 열전도 계수 변화

1.1.3. 해석모델을 통한 누선효과에 따른 기체 열전도 계수 저감 예측

Kaganar의 모델과 기체 평균자유행로 및 위의 피팅식을 적용하여 중공 내부 기체의 중공 크기와 압력에 따른 열전도 계수값을 계산하였다(그림 1.3). 압력이 매우 낮을 경우에는 기체의 평균자유행로가 매우 증가하게 되고 이로 인하여 누선효과가 크게 증가하게 될 뿐만 아니라 기체 분자의 양 자체도 감소하게 되어 열전도 계수가 0에 수렴하게 된다. 반면에 압력이 매우 높아지게 되면 자유 기체 상태의 열전도 계수가 증가하면서 열전도 계수가 중공 내부 기체의 열전도 계수 또한 증가하게 된다. 하지만, 누설효과는 압력이 높아지면서 평균자유행로가 매우 짧아지게 되기 때문에, 100nm 까지는 열전도 계수의 변화가 제한적임을 알 수 있다.

대기압에서 중공의 크기가 10nm로 중공의 크기가 줄어들게 되면 헬륨기체의 열전도 계수가 자유기체 상태에 비하여 약 33.3%로 감소하게 된다(그림 1.4). 이는 곧 10nm 크기의 중공을 사용할 경우, 단열재에서 중공입자가 차지하는 단열성능이 약 3배가량 증가할 수 있다는 것을 나타낸다.

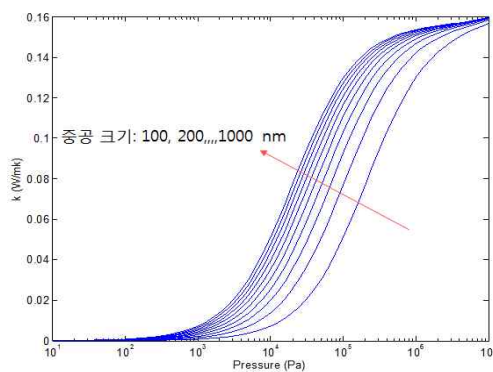


그림 1.3 중공 크기(100, 200, ..., 1000 nm) 및 압력의 변화에 따른 헬륨 기체의 열전도 계수 변화

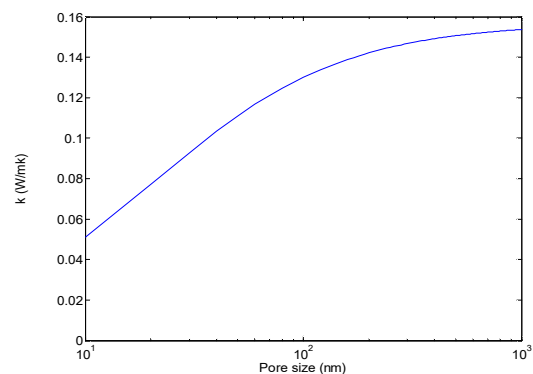


그림 1.4 대기압에서 중공의 크기에 따른 헬륨기체의 열전도 계수.

1.2 여과이론(Permeation theory)을 이용한 중공구체 열전도 계수 해석 모델 개발

1.2.1. 복합체 열전도 계수 계산 모델

중공구체 또는 단순한 중공이 복합체 내부에서 균일하게 분포되어 있다고 가정할 경우 여과이론에 의한

복합체의 열전도 계수는 유효매질이론(effective medium theory)와 동일하며 다음 식으로 표현된다 (Kamseu 등).

$$v_s \frac{k_s - k_{eff}}{k_s + 2k_{eff}} + v_g \frac{k_g - k_{eff}}{k_g + 2k_{eff}} = 0 \quad (1.5)$$

이때, v 는 체적비, k 는 열전도 계수, 아래첨자 s, g, eff 는 각각 고체, 기체, 복합체를 나타낸다. 고체의 열전도 계수는 중공입자의 경우에는 중공입자의 외벽의 열전도 계수에 해당하며, 기체의 열전도 계수는 기체 서술한 중공 내부 기체의 열전도 계수 모델을 통하여 계산할 수 있다.

이를 바탕으로 내부 기공의 크기와 압력에 따른 중공입자의 유효열전도 계수를 계산하였다(그림 1.5). 향후 복합체 제조 시 3M사에서 판매하고 있는 유리 기반의 중공입자들(K1 등)을 사용할 것을 고려하여 고체외벽의 재질은 유리(fused quartz)로 하였으며 열전도 계수는 $1.4\text{W/m}\cdot\text{K}$ 으로 가정하였으며 외벽의 두께는 $7\mu\text{m}$ (시판 중인 3M사의 K1 유리중공입자 외벽 두께 추정치)로 가정하였다.

계산결과 0.1기압정도의 감압만으로도 매우 큰 유효열전도 계수 감소를 보이는 것으로 나타났다. 중공입자 내부의 약간의 감압으로도 매우 큰 열전도 계수 감소를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

대기압에서 기공의 크기에 따른 중공입자의 유효열전도 계수를 계산하였다(그림 1.6). 내부 중공의 크기가 $10\mu\text{m}$ 일 경우 누선효과가 거의 나타나지 않으며, $1\mu\text{m}$ 에서 약 10% 정도의 유효열전도 계수 감소를 보이고 100nm 크기에서 약 40%정도의 열전도 계수 감소를 보이고 있다.

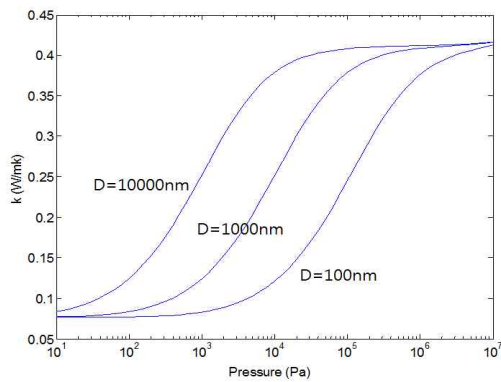


그림 1.5 100, 1000, 10000nm 크기의 내부 중공 크기별 압력에 따른 중공입자 유효열전도 계수의 변화

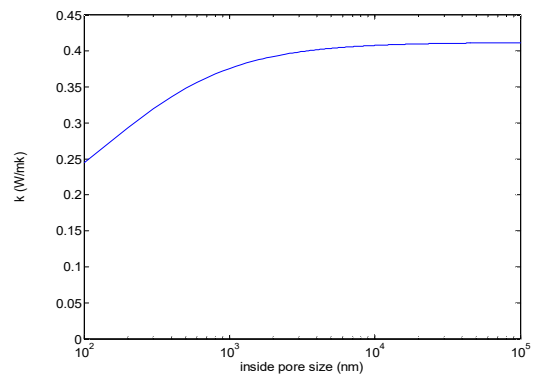


그림 1.6 대기압에서 중공입자 내부 직경에 따른 중공입자의 유효열전도 계수 변화

1.3 중공 구체 또는 구조 내부 Radiation effect에 따른 열전도 현상 해석

1.3.1. 다공성 구조 내부 복사열전달 해석 모델

다공성 단열재는 내부의 많은 부분이 비어있기 때문에, 열원으로부터 방사되는 적외선 복사열의 전달이 가능하다. 복사열전달로 인한 열전도 현상은 단열재 전체를 유효한 참여 매질(participating media)로 가정하여 해석하게 된다. Berge 등(2012)에 따르면, 이러한 복사열전달로 인한 다공성 단열재의 열전도 성분은 다음 식으로 표현된다.

$$k_{rad} = \frac{16n^2\sigma T_r^3}{3K} \quad (1.6)$$

$$T_r^3 = (T_h + T_c)(T_h^2 + T_c^2)$$

이때 n 는 단열재의 굴절률, σ 는 슈테판 볼츠만 상수 T_h, T_c 는 단열재 양단에 걸리는 온도, K 는 흡광

계수이다.

굴절률 및 흡광계수는 상수가 아닌 파장에 따라서 변화하게 되며, 이는 열원의 온도에 따라서 복사열의 파장이 변화하게 됨에 따라 새로운 흡광계수를 고려하여야함을 나타낸다. 또한, 에어로겔 내부 미세 기공에 흡착되어 있는 소량의 물에 의해서도 흡광도가 크게 달라지기 때문에 이론적인 예측에 어려움이 따른다. Fricke 등에 따르면 실리카 에어로겔의 경우 고온 적외선 복사의 파장대인 3~5 μm 에서는 매우 낮은 흡광도를 보이며, 저온 적외선 복사의 파장대인 8 μm 이상의 파장대에서는 매우 높은 흡광도를 보인다. 이는 저온열원을 사용할 경우 실리카 에어로겔의 복사로 인한 열전달 상승효과는 거의 없지만 고온 열원을 사용할 경우에는 일정한 양의 복사열전달이 발생하고 있음을 나타낸다. 또한 고온 적외선 파장대에서는 내부의 물 성분에 의해서 흡광도가 매우 크게 변화하고 있음을 알 수 있다.

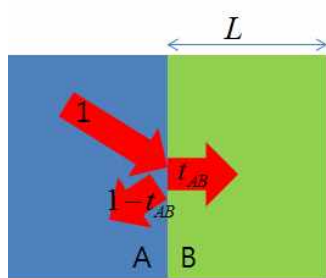
이러한 복사열전달은 매우 넓은 파장대에서 높은 흡광도를 가지는 carbon soot와 같은 광학적 혼탁재(opacifer)를 첨가하여 감소시키는 것이 가능하다(Fricke 등). 약 10%의 soot의 첨가로 2~8 μm 파장대에서 흡광도가 매우 크게 증가하여 carbon soot를 통한 효과적인 복사열전달 차단이 가능하다(Fricke 등).

실리카 에어로겔의 경우 적외선 복사에 의한 열전도 기여도는 밀도 및 흡광도에 따라서 2~4W/m·K 정도로 알려져 있으며(Fricke 등), 3M사의 K1 중공입자의 밀도(125Kg/m³)로 계산할 경우 본 초단열구조의 복사열전달은 약 0.00428W/m·K의 값을 가지는 것으로 나타났다.

1.4 복합재 계면 및 나노 구조물 경계면에서 포논 산란 해석 모델 개발

1.4.1. 복합재 계면에서의 포논 경계산란 모델 개발

본 연구진의 마이크로/나노 복합구조는 궁극적으로 많은 수의 기공과 고체가 뒤섞여 있는 구조로 생각할 수 있다. 이러한 복합재 계면 및 나노 구조물 내 기체와 고체의 경계면에서는 포논의 산란이 발생하게 된다. Gang Chen은 음향이론에서 사용되는 음향파의 계면 반사 또는 투과 이론을 도입하여 초격자의 열전도 해석모델을 개발하였다(그림 1.7). 이때, 포논이 투과되는 정도는 t (transmittance)로 나타낼 수 있으며, 음향이론으로부터 포논의 단위체적당 비열 및 속도의 함수로 나타내어진다. 마이크로/나노 복합구조 내의 기체는 특성길이가 매우 짧기 때문에 대류 현상은 거의 발생하지 않는다. 따라서 전도현상이 주를 이루게 되기 때문에 이를 이상의 두 열전도매질이 반복되는 구조이며, 이는 두 종류의 고체가 짧은 주기로 반복되는 초격자와 매우 유사한 구조로 볼 수 있다. 따라서 초격자 구조에서 발생하는 포논 계면 산란이론을 본 연구진의 마이크로/나노 복합구조에도 동일하게 적용할 수 있으며, Kaganar의 모델과 이를 조합하여 나노 기공 내의 기체의 열전도를 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$\lambda_T = 3t_{AB} \frac{L}{2}$$

$$t_{AB} = \frac{C_B v_B}{C_A v_A + C_B v_B} : \text{transmittance}$$

$$t_{BA} = \frac{C_A v_A}{C_A v_A + C_B v_B}$$

그림 1.7 계면에서 포논 산란 및 계면 포논 산란으로 인한 평균자유행로

$$k_g = \frac{k_{g0}}{1 + 2\beta Kn + 1.5t_{gs}Kn} \quad (1.7)$$

기체-고체 계면에서 포논의 투과도 t 를 계산하기 위하여 Ar, He 기체의 압력에 따른 열전도 계수 예측결과(Swimm 등)를 사용하였다. 기체의 열전도 계수는 운동론에 따르면 $1/3 C v \lambda$ 로 표현되며, 기체의 평

균자유행로의 이론식과 자유기체 상태의 열전도 계수 예측결과(Swimm 등)으로부터 식 1.8을 통하여 계산하였다.

$$Cv = \frac{3k_{g,0}}{\frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_g^2 p}} \quad (1.8)$$

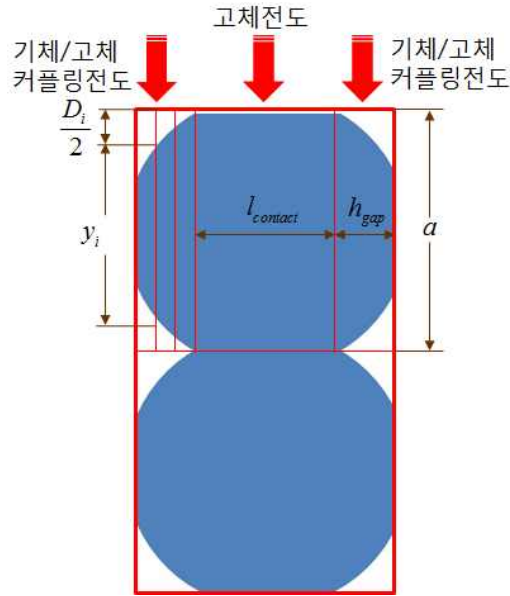


그림 1.8 에어로겔 내부 열전도 및 기체 · 고체 커플링전도 효과 개념도

에어로겔 입자 재료인 RF(Resocinol Formaldehyde)의 Cv값 역시 예측된 RF의 열전도 계수값과 RF고체의 평균자유행로로부터 계산하였다.

1.5 미세 구조체 및 다공성 구조의 복합 열전도 계수 예측 모델 개발

1.5.1. 다공성 복합 구조 유효열전도 계수 계산

다공성 복합 구조 유효열전도 계수 예측 모델을 통하여 계면산란 에어로겔 내부 기체 열전도 계수해석 모델의 검증에 실시한다. 해석모델로 예측한 에어로겔 내부 기체 열전도 계수를 RF 에어로겔의 Ar, He 분위기에서의 열전도 계수 예측 결과(Swimm 등)와 해석결과를 비교한다. 에어로겔 내부 기체 열전도 계수 계산 모델(기체·고체 커플링 효과): Zhao 등(2012)은 아래 식으로부터 에어로겔 내부 기체의 열전도 계수를 Swimm 등(2009)의 예측 결과로부터 계산하였다.

$$\begin{aligned} k_{gin} &= k_{total}(T,p) - k_{total}(T,0) \\ k_{total}(T,p) &= k_s(T) + k_r(T) + k_g(T,p) + k_{ce}(T,p) \end{aligned} \quad (1.9)$$

T 는 온도, p 는 압력, 아래첨자 $gin, total, s, r, g, ce$ 는 각각 에어로겔 내부 기체, 고체 전도, 복사, 기체 전도, 기체·고체 커플링 효과를 나타낸다. 고체열전도 계수와 복사열전도 계수는 기체와는 무관한 값으로 위 식에서 상쇄되어 없어지게 되고 최종적으로 기체열전도 계수 및 기체·고체 커플링 열전도 계수가 남게 된다. 커플링 열전도 계수는 에어로겔 입자들 간의 접합부분 근처에 위치한 기체와 고체입자 간의 유효열전도 계수를 의미하며(그림 1.8) 식 1.10을 통하여 계산할 수 있다.

$$k_{ce} = \frac{a}{\pi h_{gap}^2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{D_i}{k_{g,i} A_i} + \frac{y_i}{k_{part} A_i} \right)^{-1} \quad (1.10)$$

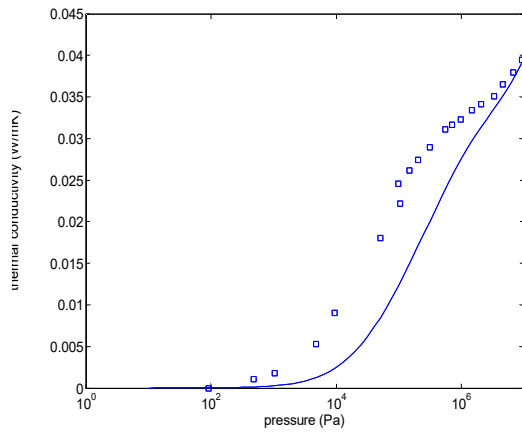


그림 1.9 RF0.6 에어로겔, Ar기체 (실선:해석 모델, 네모: Swimm 등 계측결과)

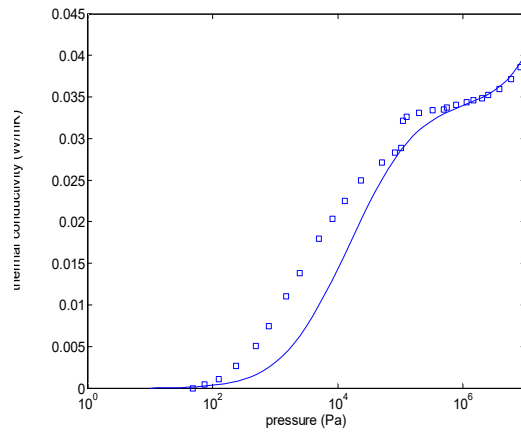


그림 1.10 RF7 에어로겔, Ar기체 (실선:해석 모델, 네모: Swimm 등 계측결과)

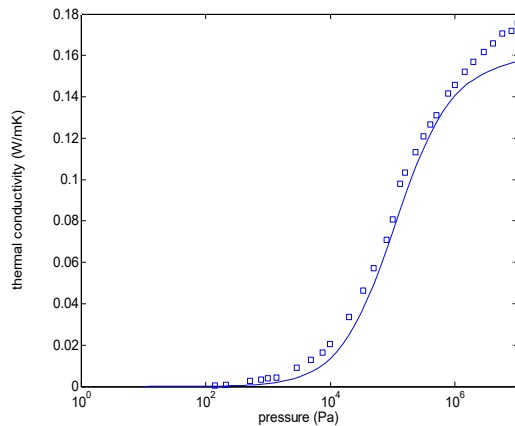


그림 1.11 RF0.6 에어로겔, He기체 (실선:해석 모델, 네모: Swimm 등 계측결과)

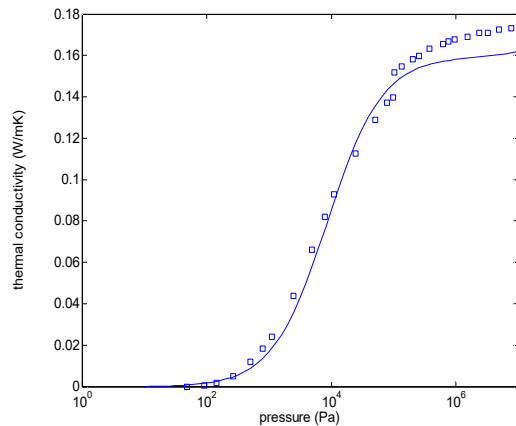


그림 1.12 RF7 에어로겔, He기체 (실선:해석 모델, 네모: Swimm 등 계측결과)

1.5.2. 해석 결과(모델 검증)

이로부터 이론적으로 에어로겔 내부 기체 열전도 계수를 계산하여 Swimm 등의 계측 결과와 비교하였다(그림 1.9-1.12). Ar 기체의 경우 대기압 이하에서 해석모델이 낮은 값을 보이고 있으나 전체적으로 잘 일치하며, He 기체의 경우에는 106Pa 이상에서 약간의 차이를 보이고 있지만 전체적으로 잘 일치함을 볼 수 있다.

1.5.3. 기공의 크기에 따른 에어로겔 내부 기체의 열전도 계수 변화 예측

이를 바탕으로 기공의 크기에 따른 에어로겔(또는 다공성 복합체) 내부의 열전도 계수 변화를 예측하였다(그림 1.13). 기체의 압력이 매우 낮은 구간에서는 기체자체가 존재하지 않기 때문에 열전도 계수가 0으로 수렴하게 되며, 압력이 매우 높은 구간에서는 기체의 평균자유행로가 매우 짧아지게 되어(107Pa 일시 대기압 상태에 비하여 평균자유행로가 100배 짧아짐) 기공의 크기에 의한 기체의 열전도 계수 변화정도가 감소하게 된다. 10기압에서 0.1기압 사이에서 기공에 의한 기체 열전도 계수 변화가 극대화되고 있음을 알 수 있다. 대기압상태에서는 기체의 평균자유행로와 비슷한 크기가 되는 500nm기공에서 크기효과가 크게 증가했음을 볼 수 있으며, 기공으로 인한 열전도 계수 저감 효과를 기대하려면 500nm와 비슷한 크기의 기공을 사용해야 한다는 것을 의미한다.

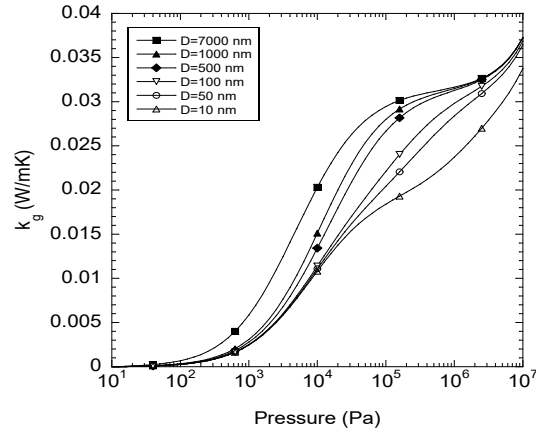


그림 1.13 기공의 크기에 따른 RF 에어로겔 내부 기체(Ar) 열전도 계수 변화

1.6 나노구조체(중공 구체, 셀 등)의 크기, 체적비, 재질에 따른 복합재 열전도 계수 해석을 통한 최적 구조 디자인

1.6.1. 마이크로/나노 복합 재료 유효열전도 계수 해석 모델

폴리머 용액 속의 나노입자 표면에는 나노미터 두께의 흡착층이 발생할 수 있으며, 이러한 구조는 마이크로입자 표면에 나노입자들을 접합한 본 연구진의 멀티스케일 개념과 매우 유사한 기본 구조를 가지고 있다(그림 1.14). Nisha 등은 이러한 폴리머 용액 속의 나노입자와 흡착층을 모두 고려한 유효열전도 계수 해석 모델을 제시하였고, 이와 동일한 방법을 통하여 마이크로/나노 멀티스케일 구조의 유효열전도 계수를 예측할 수 있다. Yu 등에 따르면, 마이크로입자와 마이크로입자 표면의 얇은 나노입자층을 포함한 구체의 유효열전도 계수는 유효매질 이론으로부터 다음 식으로 유도된다.

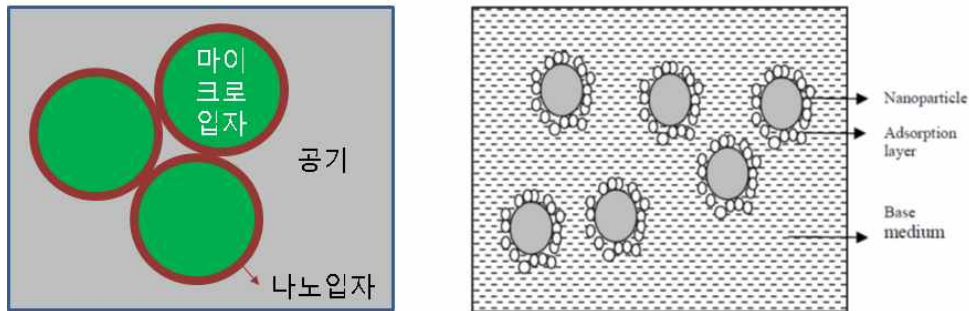


그림 1.14 멀티스케일 초단열재 개념도(좌), 폴리머 용액 속 나노입자 및 나노입자 표면의 흡착층(우)(Nisha 등)

$$k_{pe} = \frac{[2(1-\gamma) + (1+\beta)^3(1+2\gamma)]\gamma}{-(1-\gamma) + (1+\beta)^3(1+2\gamma)} k_p \quad (1.11)$$

이때 k_{pe} 는 마이크로입자 및 나노입자 층의 열전도 계수, k_p 는 마이크로입자의 열전도 계수, γ 는 나노입자 층과 마이크로입자의 열전도 계수 비율, β 는 나노입자층의 두께와 마이크로 입자 반경의 비율이다.

최종 멀티스케일 초단열재 구조는 상기 마이크로입자/나노입자층으로 구성된 복합구체와 외부 공기층과

의 복합체 구조로 Maxwell-Garnett 유효매질이론으로부터 다음 식으로 유도된다.

$$k_{eff} = \frac{k_{pe} + 2k_g + 2(k_{pe} - k_g)\phi}{k_{pe} + 2k_g - (k_{pe} - k_g)\phi} k_g \quad (1.12)$$

k_{eff} 는 전체 멀티스케일 초단열재 구조의 유효열전도 계수, k_g 는 초단열재 내부의 마이크로입자 외부 기체의 열전도 계수, ϕ 는 마이크로입자 및 나노입자층 복합구조의 체적비율이다. 체적비율은 구조적인 안정성과 단열성능을 모두 만족하기 위하여 FCC(face centered cubic)구조로 가정하여 0.74의 값을 가진다.

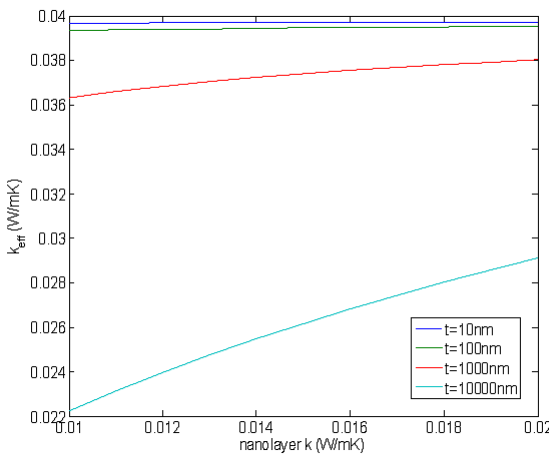


그림 1.15 나노입자층 특성(두께, 열전도 계수)에 따른 초단열재 유효 열전도 계수 변화, 3M K1 마이크로 중공입자 사용시(0.047W/m·K)

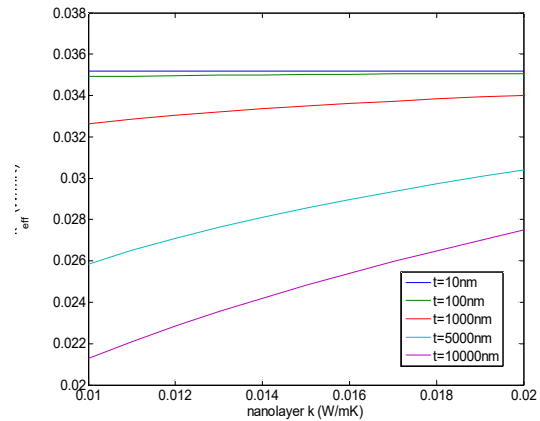


그림 1.16 나노입자층 특성(두께, 열전도 계수)에 따른 초단열재 유효 열전도 계수 변화, 마이크로 중공입자 열전도 계수 0.04W/m·K 가정

1.6.2. 마이크로·나노입자 특성에 따른 초단열구조의 유효 열전도 계수 예측

마이크로입자의 경우 3M사의 K1 중공입자의 특성을 참고하여 0.047W/m·K 열전도 계수를 가지며 입자의 직경은 100 μ m로 가정한다. 마이크로입자의 경우 기본 특성길이가 마이크로미터이기 때문에 대기압에서는 누선평과 등은 거의 발생하지 않으므로 통상의 기체의 열전도 계수를 사용하여 계산한다. 나노입자층의 경우 열전도 계수는 기존의 에어로겔과 유사한 구조를 가지고 있기 때문에, 에어로겔의 열전도 계수와 유사한 값으로 0.01W/m·K에서 0.02W/m·K까지 변화시켜 가면서 전체 유효열전도 계수를 계산하였다. 3M사의 K1 중공구체를 사용할 경우 목표열전도 계수인 0.03W/m·K를 달성하기 위해서는 두께 10 μ m이상의 나노입자층의 도포가 필요할 것으로 예측된다(그림 1.15). 0.04W/m·K 열전도 계수를 가지는 마이크로 중공입자를 사용할 경우 요구되는 나노입자층의 두께는 약 5 μ m로 예상된다(그림 1.16). 마이크로 중공입자의 열전도 계수의 20% 감소로 나노입자층의 필요 두께가 50% 가량 감소하였으므로, 보다 낮은 열전도 계수를 가지는 중공입자의 사용이 초단열 성능 구현을 위한 나노입자의 감소에 매우 효과적임을 알 수 있다. 이를 위하여 대기압 이하의 진공구체 및 다공성 겔질을 가진 중공입자 등이 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

2. 폴리스티렌 템플릿 기반 실리카 중공나노입자(HSNS) 및 나노성유 제작

2.1. 폴리스티렌 템플릿 기반 실리카 중공나노입자(HSNS)

2.1.1. 폴리스티렌 템플릿 기반 실리카 중공나노입자(HSNS)의 개요

- 폴리스티렌의 입자 크기를 80 ~ 1,000 nm 수준까지 다양하게 제조하는 것이 가능하여 실리카 중공 나노입자의 크기를 쉽게 조정할 수 있음.
- 실리카 코팅 두께 변화를 통해 중공입자 쉘의 부피 분율을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있음.
- 실리카 중공입자의 크기 및 쉘의 부피 분율 조절을 통해 나노입자가 결정구조(육방밀집구조)를 형성 하였을 때 공극 분율에 따른 열전도 계수를 조절하는 것이 가능.

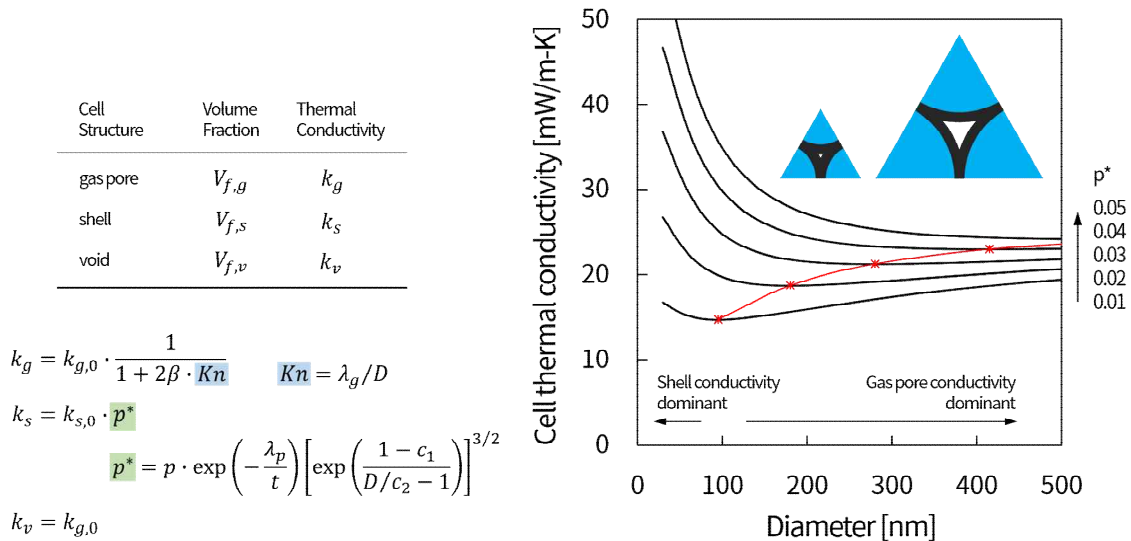


그림 2.1.1. 실리카 중공나노입자 입경에 따른 육방밀집구조(hcp) 결정구조의 열전도 계수

2.1.2. 폴리스티렌 템플릿 기반 실리카 중공나노입자(HSNS)의 제조 방법

- 폴리스티렌(Polystyrene), PMMA 기반 나노 구형 템플릿을 제조하는 기존 연구 이용.
- sol-gel 법의 일종인 stober method를 사용하여 실리카(SiO_2)를 템플릿 표면에 코팅.
- 코팅이 완료된 PS@SiO_2 나노 입자를 하소 공정(calcination process)이나 용해 공정(dissolving process)을 통해서 내부의 폴리스티렌 템플릿을 제거해 실리카 쉘만 남은 구조를 형성.

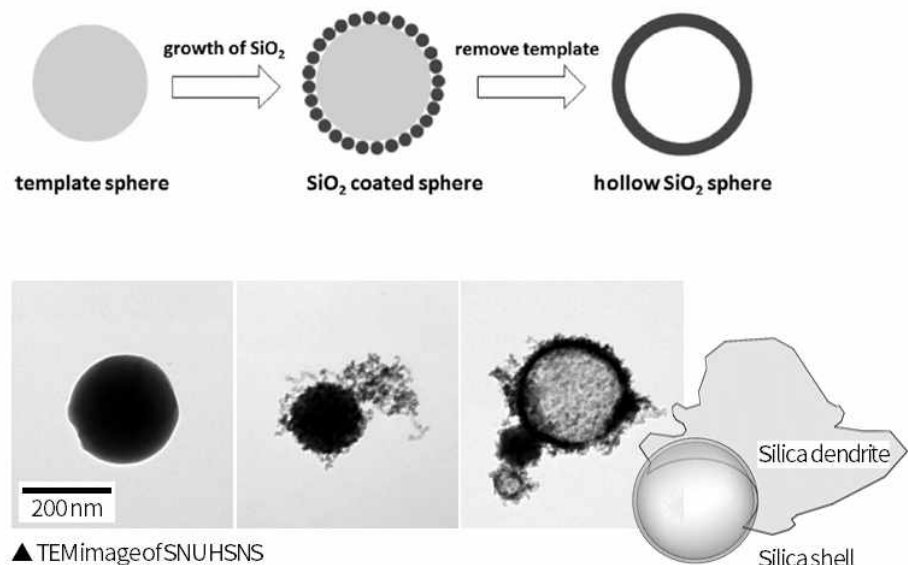
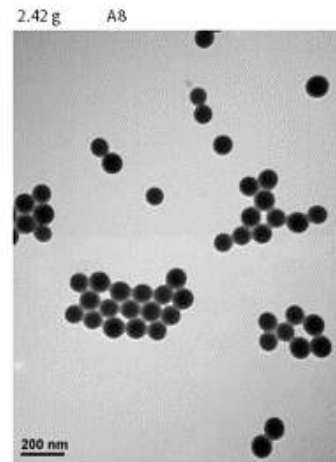
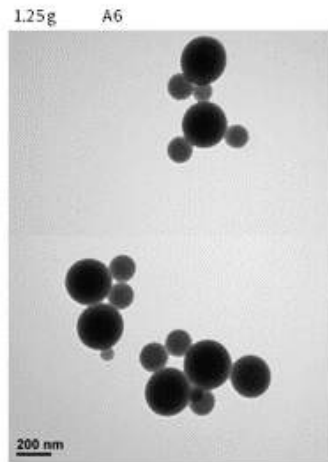
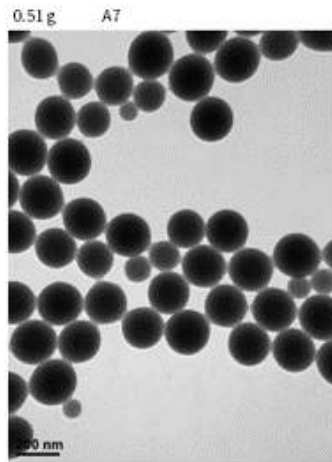
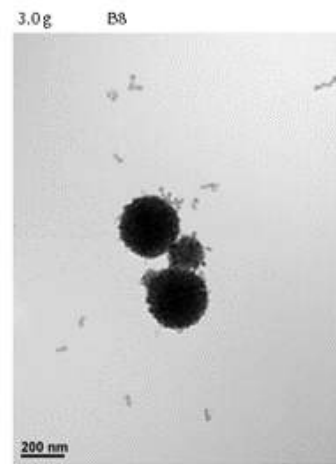
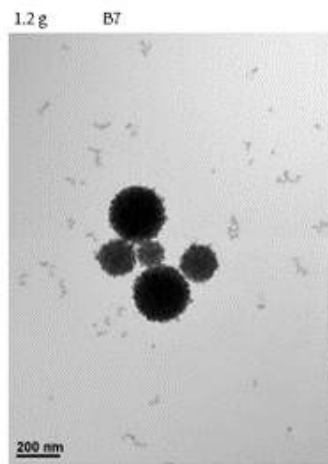
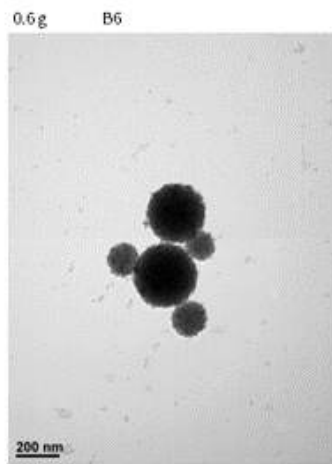


그림 2.1.2. 실리카 중공나노입자의 제조법 모식도, 제조된 중공나노입자의 구조 관찰을 위한 TEM 사진

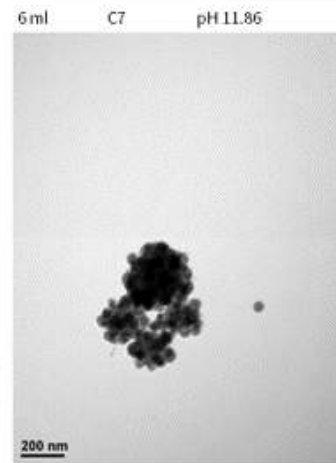
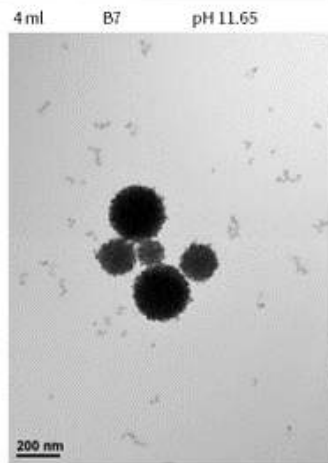
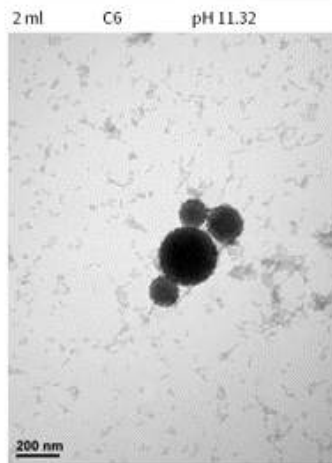
변수
PVP



TEOS
A6



NH₄OH
B7



washing
D6

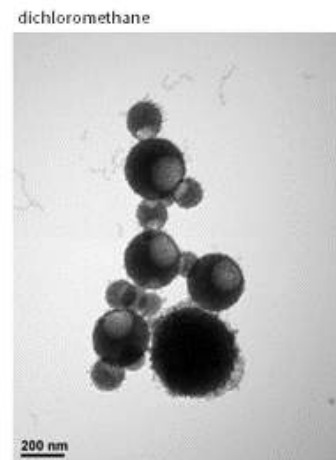
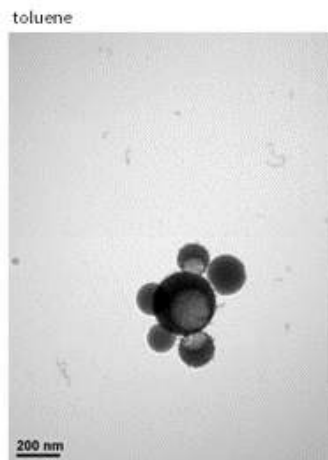
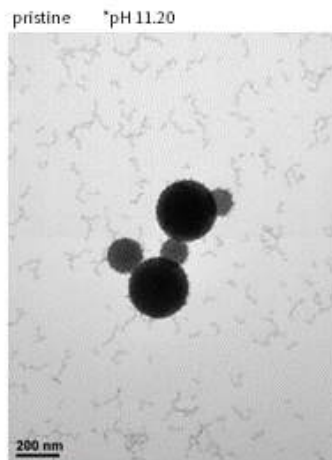


그림 2.1.3. 공정 조건에 따른 실리카 중공나노입자 제조 공정의 최적화

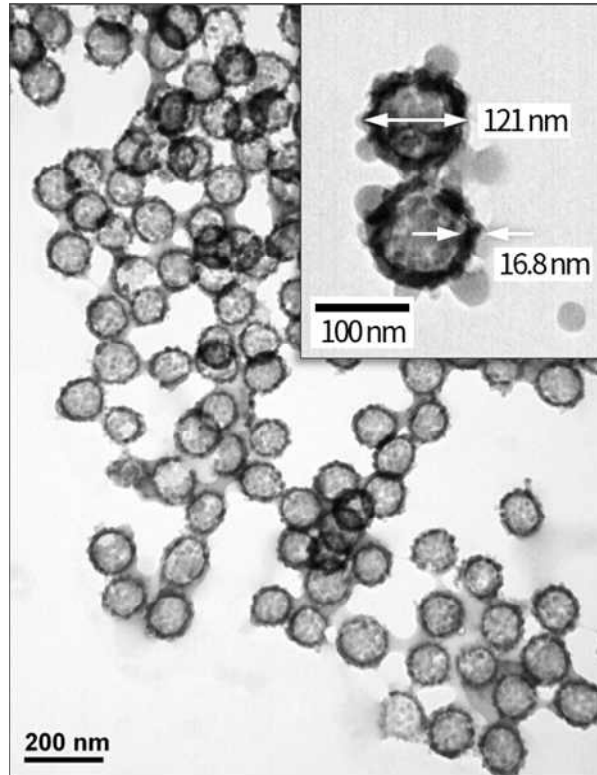


그림 2.1.4. 제조된 실리카 중공나노입자의 TEM 사진

2.2. HSNS를 함유한 나노섬유 제작

2.2.1. 실험방법

PS 입자에 실리카 입자를 성장시켜 제조한 Hollow silica nanosphere(HSNS)를 함유하는 나노섬유를 제작하였다. 먼저 제조된 HSNS를 DMF 용매에 첨가하여 분산 과정을 진행하였다. 분산 과정은 tip-type ultrasonicator (CV 505 power supply and a CV 33 convertor, Sonics & Materials. Inc., USA)를 이용하여 총 3시간 동안 진행하였다. HSNS가 고르게 분산된 DMF 용매에 10wt% 첨가한 후, 교반기를 이용하여 60℃의 온도에서 200rpm으로 교반하여 전기방사를 위한 용액을 제조하였다. 이 때, 용매에 첨가된 HSNS의 양은 PAN 고분자에 대한 비율로 계산하였다.

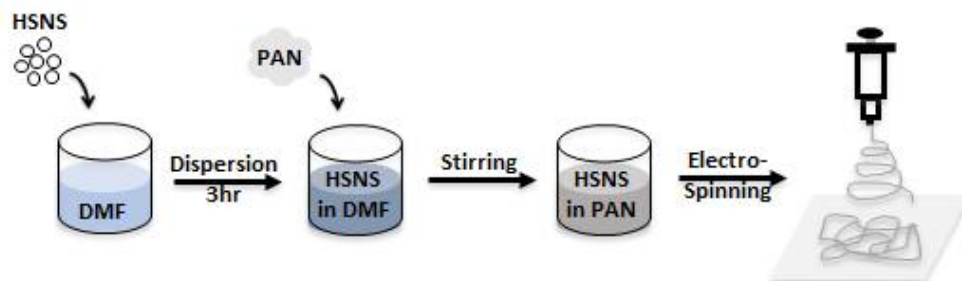


그림 2.2.1. HSNS를 함유한 나노섬유 제작 과정

2.2.2. 실험결과

제조한 HSNS를 PAN 고분자에 대해 각각 5wt%, 10wt%로 첨가한 용액에 대하여 전기방사를 진행한 후, 함유된 HSNS를 관찰하기 위하여 Transmission electron microscopy (TEM)을 이용하였다. 전기방

사를 이용하여 제작된 나노섬유의 경우 지름의 크기가 약 250~300nm 정도로 관찰이 되었으며, 제작된 HSNS의 크기는 지름이 약 100nm로 측정되었다.

TEM 이미지를 통해, 제작된 두 시편의 경우 모두 나노 섬유 내부에 HSNS가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 5wt% 첨가 시편의 경우, HSNS의 양이 충분하지 않아서 섬유 내 HSNS 관찰 빈도수가 현저히 낮은 결과를 보였다. 10wt% 첨가의 경우 첨가된 HSNS 양의 증가로 인해 섬유 내 HSNS 관찰 빈도수가 증가하였다. 하지만 두 시편 모두 관찰 도중 입자들이 충분히 분산되지 못하고 뭉쳐있는 경우를 볼 수 있었는데, 이는 크게 DMF 내 HSNS 분산 시간의 문제와 HSNS 제작 과정 도중 실리카가 과도 성장되어 입자들이 뭉쳐있는 경우로 나누어 생각해 볼 수 있다. 위의 문제는 분산 시간의 증가와 HSNS 합성 과정 중 원료 물질인 TEOS 양의 조절로 개선될 수 있을 것이라 예상된다.

이렇게 전기방사를 통하여 HSNS를 함유한 나노섬유를 제작한 후, 제작된 섬유 매트를 이용하여 적층 과정을 통해 단열재를 제작하게 되면 기존 방법으로 제작된 시편에 비해 섬유 내부에서 HSNS로 인해 열전달 과정이 차단될 수 있는 효과를 줄 수 있기 때문에 단열 성능 향상에 도움을 줄 수 있을 것이라 기대된다.

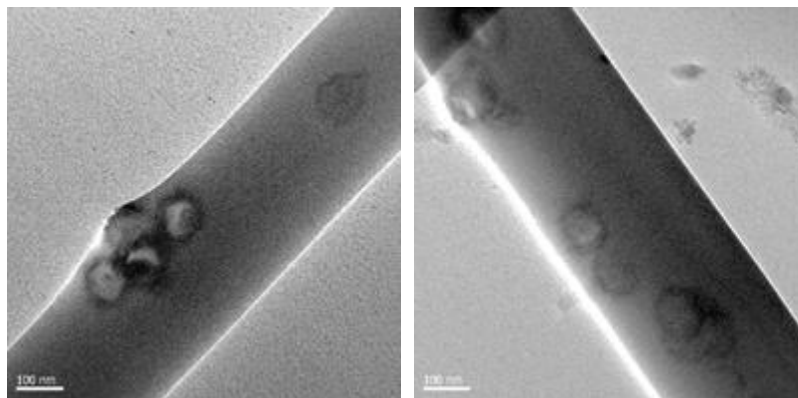


그림 2.2.2. HSNS를 각각 5wt%(좌), 10wt%(우) 함유한 나노섬유의 TEM 이미지

3. PVA를 이용한 실리카 에어로젤 코팅 및 이를 이용한 단열재 제작

3.1. 고분자를 이용한 에어로젤 코팅 방법

에어로젤은 고체 상태의 물질로 젤 형상에서 액체 대신 기체로 치환되어 채워져 있는 고다공성 나노 구조체이다. 부피의 98% 정도가 기체(공기)로 이루어져 있기 때문에, 고체이지만 공기에 가까운 성질을 갖게 되며, 나노 크기의 기공으로 인하여 매우 낮은 열전도계수를 갖는 특징이 있다. 하지만 상온, 상압에서 분말 형태로 존재하기 때문에 실제 건축 자재 등에 그대로 적용하기엔 한계가 있는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, 유리, 아라미드 장섬유 등을 기반으로 하여 에어로젤을 성장시킨 블랭킷 형태의 구조물도 개발되어 유통되고 있다. 하지만 이러한 에어로젤 블랭킷의 경우, binder로써의 역할을 하는 장섬유의 열전도계수가 에어로젤 입자에 비해 현저히 높은 값을 갖기 때문에, 에어로젤 입자만 사용했을 때보다 높은 열전도계수 값을 갖게 될 수밖에 없다. 따라서 낮은 열전도계수를 보장하기 위해서는 최소한의 binder를 사용하여 에어로젤 입자로 구조물을 만들 수 있는 기술이 개발되어야 한다.

따라서 본 실험에서는 소량의 고분자 용액을 이용하여 에어로젤 분말을 얇게 코팅하는 방법을 통하여 낮은 열전도계수 값을 갖는 구조물을 개발하고자 한다.

3.2. 실험방법

에어로젤 입자의 binder로 사용할 고분자는 Polyvinyl alcohol(PVA)이다. PVA는 물에 쉽게 녹는 수용성 고분자이며 필름 형성 및 접착 특성이 뛰어난 고분자이므로 SAG의 binder로써 적합한 물질이라고 할 수 있다. 본 실험에서는 Deionized water (DI water)를 PVA 고분자의 용매로 사용하였고, 단열재 binder를 최소화하기 위하여 PVA 고분자를 3wt%의 소량만 사용하였다. 고분자를 용매에 첨가 한 후 충분히 교반하여 PVA 용액을 제조한 후, SAG 분말을 용액과 1:1 부피비가 되도록 첨가하였다. SAG는 재료의 특성과 형상 때문에 물과 잘 섞이지 않는 초소수성 성질을 갖는다. 따라서 PVA 용액이 SAG 입자에 충분히 코팅될 수 있도록, 상온에 48시간동안 300rpm으로 교반하면서 물을 증발시키는 방법을 사용하였다.[4]

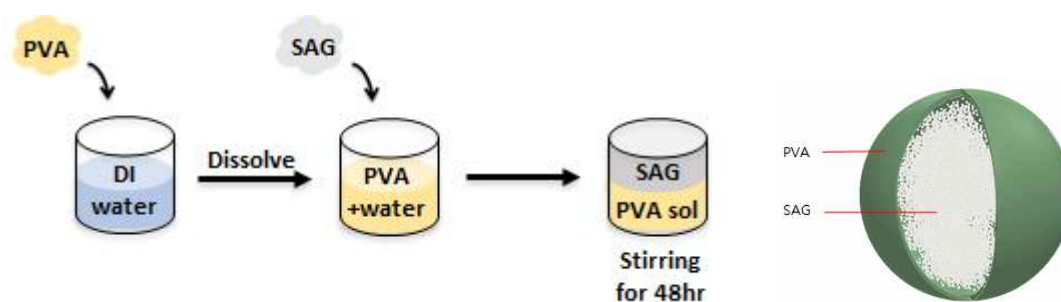


그림 3.1. PVA를 이용한 에어로젤 입자 코팅 방법

3.3. 실험결과

소량의 PVA를 이용하여 에어로젤 분말을 코팅하는 방법을 통해 단열 성능을 갖는 복합재를 제작하였고, 시편을 이용하여 SEM으로 형상을 관찰하였다. 우선 코팅하기 전 에어로젤 파우더의 경우, 평균 지름 10 μ m 내외의 크기를 갖는 에어로젤 입자들이 독립적으로 존재하는 모습을 관찰할 수 있었다. 하지만 소량의 고분자를 이용하여 에어로젤 입자를 코팅하는 과정을 거치게 되면, 독립적으로 존재하던 입자들이 얇은 고분자 매개체로 하여 하나의 구조물을 이루고 있는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서는 매우 낮은 농도의 PVA를 사용하였기 때문에, 관찰한 SEM 사진을 통하여 제작된 시편이 하나의 큰 덩어리로 존재하는 것이 아닌 어느 정도 입자의 형상을 유지하며 구조물을 형성하는 것을 확인할 수 있다.

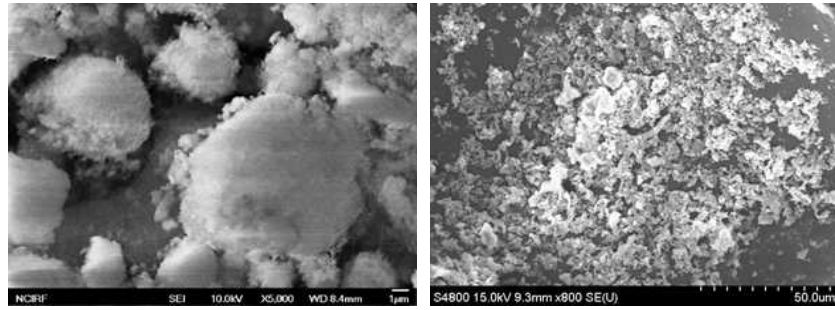


그림 3.2. 에어로젤 입자(좌)와 PVA로 코팅한 시편(우)의 SEM 이미지

단열 성능을 확인하기 위하여 THB-1을 이용하여 열전도계수를 측정하였다. 고분자로 코팅되지 않는 에어로젤 파우더의 경우 $0.0206\text{W/m}\cdot\text{K}$ 의 열전도계수를 갖는 것으로 확인 되었으며, PVA 3wt%로 코팅된 에어로젤 복합재의 경우는 $0.0221\text{W/m}\cdot\text{K}$ 의 값을 갖는다. 소량의 PVA를 이용하였을 경우 에어로젤 파우더의 열전도계수에 비해 약 7%정도 열전도계수 값이 상승하는 것을 알 수 있다. 하지만 PVA 고분자의 경우 필름 형상으로 사용했을 때 $0.3\text{W/m}\cdot\text{K}$ 정도의 매우 높은 열전도계수 값을 갖기 때문에 제작된 단열재에서 PVA의 역할은 binder로서의 역할만 한다는 것을 알 수 있다. 따라서 위의 방법을 이용하면 저비용으로 에어로젤 파우더의 열전도계수 값을 보존하면서 단열 성능을 갖는 복합재료를 제작할 수 있을 것이라 기대된다.

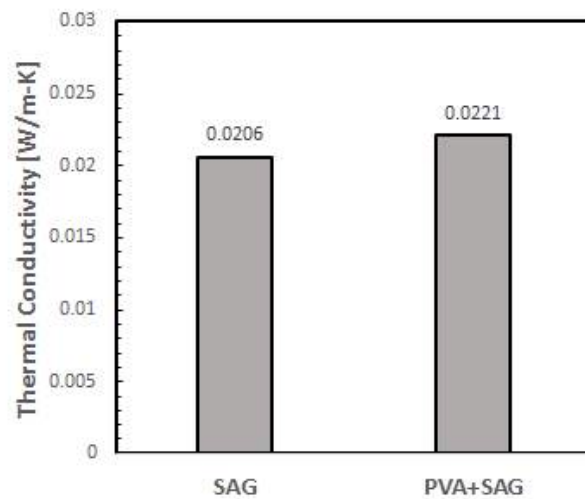


그림 3.3. PVA 코팅 유무에 따른 에어로젤 입자의 열전도계수 비교

4. 고분자-마이크로 유리중공입자 혼성품

4.1 유리중공입자-아크릴 에멀전 혼성품

4.1.1. 유리중공입자 혼성품(syntactic foam)

중공입자 혼성품은 얇은 쉘로 이루어진 마이크로 크기의 중공구체를 기지재료와 혼합하여 만든 일종의 입자 강화 복합재료이다. 중공구 입자로는 다양한 세라믹 소재(alumina, boron carbide, carbon, phenolic polymer, epoxy polymer, silicon carbide)를 선택할 수 있으며 주로 유리 중공입자(HGM)가 필러로 많이 사용된다. 요구에 따라 제 3의 물질을 입자와 함께 혼입하여 더 나은 성능을 갖는 혼성품을 제작할 수도 있다.

중공입자 혼성품은 품 구조의 무게당 열적-기계적 성능(강성, 강도, 진동 감쇄, 단열특성, 에너지 흡수 용량 등)을 향상하기 위해 개발되었다. 정수적 압축력과 에너지 흡수 성능이 월등하며 균열에 대한 인성을 갖는다. 혼성품의 성질은 중공구의 혼합 비율, 중공구의 크기, 중공구 내부의 가스 종류 그리고 중공구의 벽 두께 비율에 따라 다양한 응용이 가능하여 원하는 기계적/열적 성질을 얻기 위한 제조공정 변수 선택의 폭이 넓다.

중공입자 혼성품은 이러한 성질로 인해 석유 가스 산업에서 파이프라인의 단열재, ROV, HOV와 같은 심해 잠수정의 부력 생성체 및 초음파해류계, 민항기 및 군용 항공기의 공동 부분구조를 강화하는 충전재, 전자 장비의 캡슐, 스페이스 셔틀의 로켓 부스터와 연료 탱크의 외부 단열재 등을 제작하는 재료로 사용되어 왔다.

4.1.2. 유연 유리중공입자 혼성품(flexible syntactic foam)

유연 혼성품은 큐어링 이후에도 연성을 갖는 엘라스토머, 고무 그리고 라텍스 등의 유연 폴리머를 기지재료로 사용한다. 중공구 입자 사이의 연결구조에 유연성을 확보하기 위하여 마이크로-나노 스케일의 기공을 이용한다. 또한 필요에 따라서는 고무, 폴리머와 같은 유기물로 이루어진 중공구체를 사용하여 재료의 유연성을 보다 더 향상할 수 있다.

유연 혼성품에는 바인더로 사용되는 수지의 양이 최소화 되어 연소 시에 독성 물질을 내뿜는 비율이 낮고, 외력에 의한 높은 변형률에도 유연하여 내부 구조가 비교적 잘 유지 될 수 있다. 본 연구에서는 이러한 특성을 갖는 유연 혼성품을 몰드캐스팅으로 간단하게 제조하여 기계적, 열적 물성을 측정한다.

4.1.3. 단열재료 열물성 측정: 과도 열선법(transient hot-wire method)

재료의 중요한 열물성에는 매질 내에서 열전달을 나타내는 열전도계수, 열저장 능력을 나타내는 비열 용량, 온도변화의 전파속도를 나타내는 열확산계수가 있다. 열전도계수 측정을 위한 방법은 크게 정상상태법과 비정상상태법으로 나눌 수 있다. 정상상태법은 정확하지만, 측정에 많은 시간이 소모되고, 설비 장치가 크고 고가여서 유지관리비가 많이 지출되지만, 과도 열전도 방법에 의한 열적 물성 계수 측정 방식은 장치가 간단하고 측정 시간이 비교적 짧으며, 열전도 계수와 열확산계수를 동시에 측정할 수 있고 측정 가능한 열전도 계수의 범위가 넓다. 그러나 정확한 측정에는 상당한 경험을 필요로 한다.

과도 측정법은 과도 열전도방정식을 근거로 열물성을 측정하는 방법으로 단일탐침법과 이중탐침법으로 나눌 수 있다. 무한 선열원으로 근사할 수 있는 열탐침 주위매질로 전달되는 지배방정식은 다음과 같다.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T \quad \text{or} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad (1)$$

단일 탐침법에서는 바늘형상의 탐침을 열선 및 온도센서로 사용하고 가열 및 냉각기간 동안에 탐침의 온도변화를 측정하여 탐침으로부터 열소산에 의한 응답을 측정하여 열전도계수를 측정한다. 그러나 이중탐침을 이용한 열물성 측정장치는 서로 거리가 r 만큼 떨어진 두 개의 탐침을 사용하여 하나는 히터 역할을 하고 다른 하나는 온도센서 역할을 하도록 구성된다. 일반적인 열전도계수의 측정에서 단일 탐침법은 측정시간을 짧게 잡아서 기울기를 이용하고, 이중 탐침법은 상대적으로 길게 해서 가열펄스의

확산특성을 이용한다. 균일 등방성 매질을 가정하면 축대칭 가열 펄스에 대한 Green 함수 해는 다음과 같다.

$$\Delta T = -\frac{q'}{4\pi k} Ei\left(-\frac{r^2}{4\alpha(t+t_c)}\right) + d \quad \text{for } 0 < t \leq t_0 \quad (2)$$

$$\Delta T = -\frac{q'}{4\pi k} \left[Ei\left(-\frac{r^2}{4\alpha(t+t_c)}\right) - Ei\left(-\frac{r^2}{4\alpha(t+t_c-t_0)}\right) \right] + d \quad (3)$$

여기서 ΔT 는 주위와의 온도차, q' 는 열선의 단위 길이 당 열원강도를 나타내고, k 는 열전도계수이고, d 는 시간에 무관한 상수이다. 가열 초기에는 탐침의 유한한 직경과 매질과의 접촉저항으로 인하여 이상적인 이론식과는 편차가 발생한다. 이러한 편차를 고려하기 위해서 t_c , d 의 보정상수가 도입되었다. 실험에서는 열선 또는 열선에서 r 떨어진 거리에 위치한 센서의 온도변화를 측정하고 이론결과와 비교함으로써 열물성을 구할 수 있다.

본 연구에서 단일 탐침법과 이중 탐침법에 사용한 선열원은 직경 1.3mm, 길이 30mm인 탐침이고, 이중 탐침법의 경우 가열선으로부터 6mm 떨어진 지점에서 시간에 따른 온도변화를 계측하였다.

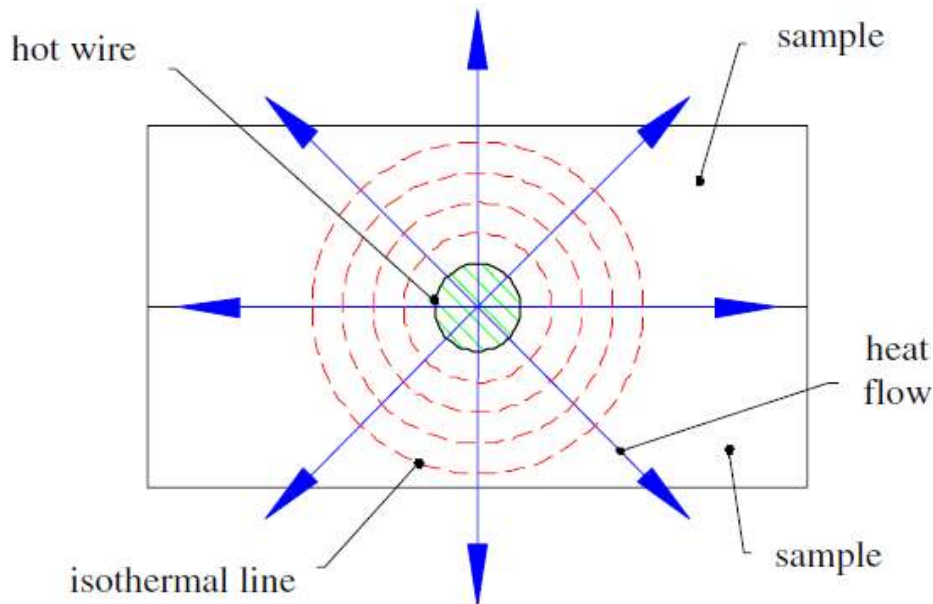


그림 4.1.1. 과도 열선법의 모식도

4.1.4 시편 제조공정 및 실험

본 연구에서 제조한 유연혼성품은 유리중공입자(HGM)와 아크릴 에멀전 바인더(acrylic emulsion binder) 수지로 이루어져 있다. 수성의 아크릴 바인더는 환경 저항성을 갖는 페인트와 건축용 코팅제로 광범위하게 사용된다. 본 연구에서 사용한 아크릴 에멀전 공중합체 바인더 내에는 연화제로 스티렌(styrene), 부틸아크릴레이트(butylacrylate)가 첨가 되어있으며, 용매인 메탄올(methyl alcohol)에 용해되어 있는 형태이다.

유리중공입자는 유리기포(glass microballoon)으로도 불리며, 혼성품 제조 시에 일반적으로 사용되는 필러이다. 본 연구에서 사용된 유리중공입자는 소다석회유리(soda lime borosilicate glass)로 이루어져 있다.

고상의 바인더에 유리중공입자를 부피분율 약 70 vol.%로 첨가하였으며, 바인더-유리중공입자 혼합물에 증류수(distilled water)를 무게비 약 60 wt.%로 투입하여 슬러리를 제조하였다. 증류수에 바인더-유리중공입자 혼합 슬러리를 기계적인 방식으로 저어 분산시켰으며 느린 속도로 저어 큰 기포가 혼입되는 것을 방지하였다.

혼합된 용액을 크기 300x280x16.8 mm 크기의 테플론 코팅 표면처리가 된 철판에 채워 넣었다. 용매가 완전히 증발되도록 위해 몰드를 핫플레이트 위에 올려놓고 핫플레이트 표면 온도를 약 90℃를 설정하여 48시간 동안 유지하였다. 동시에 몰드에 진공을 형성하여 용액 내부에 잔존하는 용매가 빠르게 빠져나오도록 장치하였으며 몰드 내부의 진공압력은 0.15~0.20 kPa 정도로 유지하였다. 몰드가 상온에서 완전히 식은 후에 건조 완료된 시편을 떼어 내었다. 오픈 몰드 캐스팅된 유연 혼성품 판재 시편의 사진을 아래에 나타냈다.

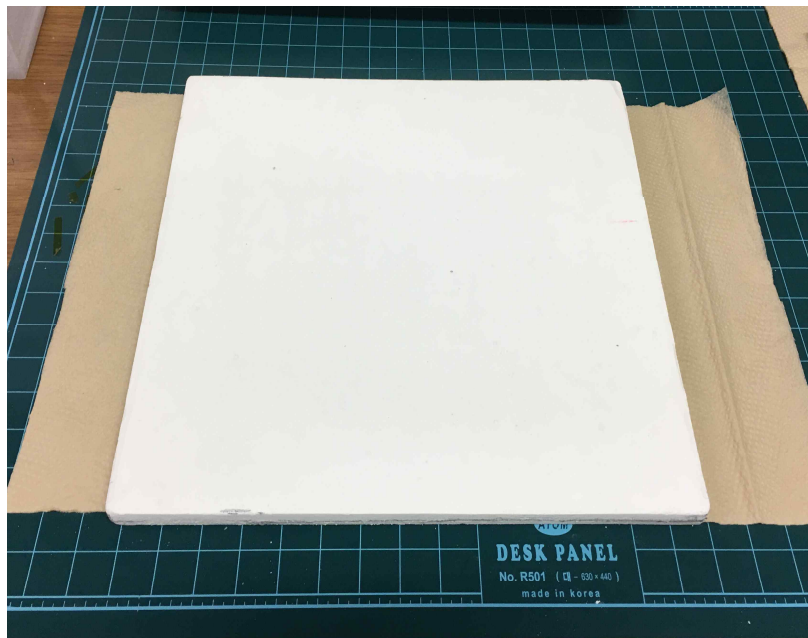


그림 4.1.2 몰드캐스팅으로 제조된 판상 유연 혼성품의 모습

유연혼성품의 단면구조를 파악하기 위하여 제작한 시편을 액체질소를 이용하여 저온절단하고, 스퍼터링 장비를 사용하여 30 mA의 전류로 200 초간 시편 표면을 백금으로 두께 15 nm를 코팅하였으며, 여러 개의 시편을 준비하여 전계효과 주사현미경(FE-SEM, SUPRA 55VP model)으로 단면을 관찰하였다. 전계효과 주사현미경 구동 시의 가속 전압은 2.0 kV를 사용하였다.

유연혼성품에 포함된 무기 중공입자의 무게비와 고온에서의 열안정성을 알아보기 위해 열중량분석기(TGA, Q50 model, TA Instruments)로 온도에 따른 열분해 정도를 관찰하는 실험을 수행하였다. 승온 속도는 5℃/min으로 설정하였으며 질소 분위기 하에서 30~800℃ 범위에서 시편의 무게 변화를 측정하였다.

유연혼성품 시편의 기계적 물성을 평가하기 위해 인장 시험, 굽힘 시험, 압축 시험을 실시하였다. 기계적 강도 측정 시험에는 만능 재료 시험기(UTM, LR 50K model, LLOYD)를 사용하였으며 실험군 별로 최소 5개의 시편을 제작하여 시험을 진행하였다. 각 시험의 시편 규격 및 크로스헤드 속도는 ASTM 규격을 준수하였다(ASTM D638, D6272, D695).

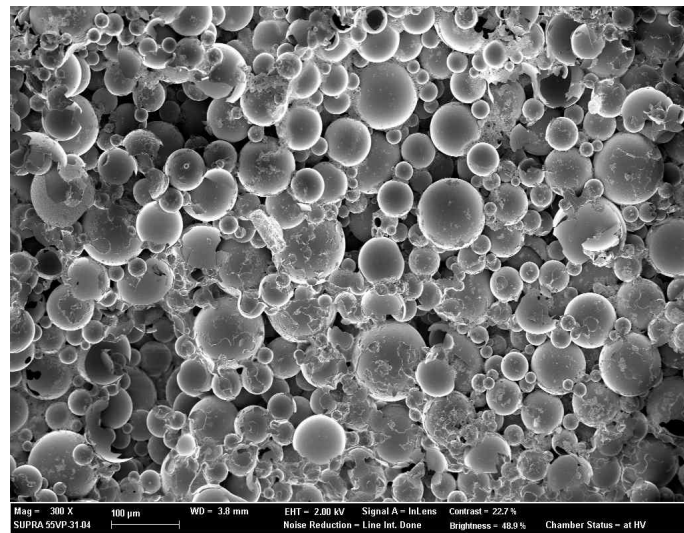
4.1.5 실험 결과 및 고찰

4.1.5.1. 유연 혼성품의 미세 구조

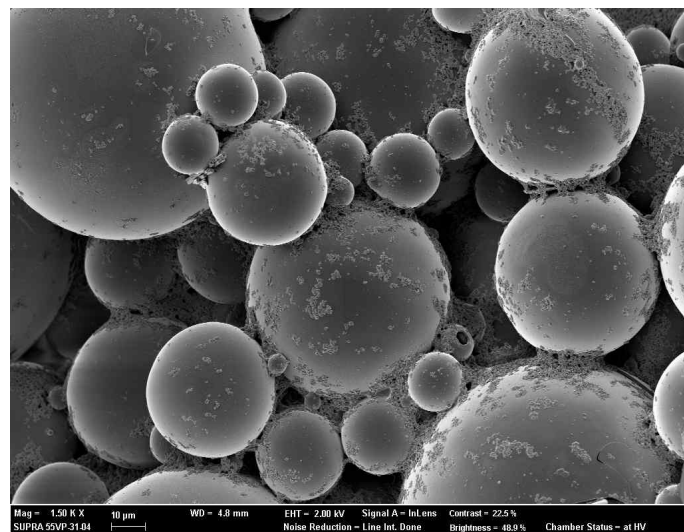
물성을 측정하기 위해 준비한 복합재료 시편의 절단면을 전계효과 주사현미경으로 300배, 1500배 확대한 그림을 아래에 나타냈다. 시편의 내부에서는 다양한 크기의 중공 미세구조가 균일하게 분포하고 있는 양상을 보이고 있으며, 비교적 적은 양의 고분자 기지재(polymer matrix)가 중공구 표면 일부에 도포되어 인접한 중공구 사이를 접합시키고 있는 모습이 관찰되었다. 중공구 사이의 수지 계면 간의 결합은 양호하며, 상호 결합력으로 형상을 유지하는 것으로 나타났다.

또한 제조시 사용한 용매가 증발한 자리가 비교적 큰 직경을 가지는 중공입자가 작은 크기의 중공입자 끼리 조밀격자(close packed)를 형성하는 것을 방해하여 큰 기공(void)이 여러 곳에 형성되는 것으로

나타났다. 입자와 입자 사이에는 서브 마이크로 크기의 기공을 갖는 고분자 기지재가 아래 그림에서 알 수 있는 바와 같이 이들의 가교역할을 하고 유연성을 유지하는 역할을 하는 것이 관찰되었다.



(a) 300X



(b) 1500X

그림 4.1.3 유연 혼성품의 SEM 관찰사진

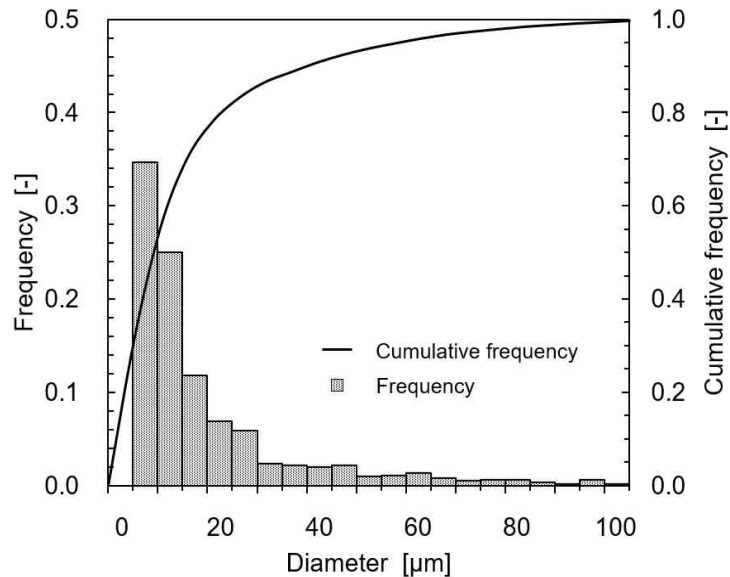


그림 4.1.4 유연 혼성품 내부의 유리중공입자 직경 분포도

4.1.5.2. 유연 혼성품의 열분해 측정

TGA의 실험 결과를 아래 그림에 나타냈다. 제조된 유연혼성품은 약 105.6℃부근(무게비 99 wt.%인 시점)에서 잔여 용매가 증발하기 시작하여 1차적인 질량 손실이 일어나며 약 2%의 질량이 증발한 이후 용매가 충분히 증발하여 승온 온도 당 무게 손실율이 작게 유지되는 구간이 나타난다.

본격적인 2차 열분해는 약 378℃에서 451℃ 사이에서 나타나며, 전체 질량의 약 40%가 소실된다. 가장 열분해 속도가 빠른 온도는 약 408.0℃ 이며 측정된 열분해 속도는 3.77 wt.%/℃ 이다. 따라서 370℃ 이후에서는 기지재료가 빠른 속도로 열분해되어 중공구 사이의 접합 구조를 유지하지 못할 것으로 보인다.

451℃ 이후부터는 열분해가 매우 느리게 진행되며, 최종 온도(800℃)에서의 잔여 무게비는 약 56.4 wt.% 이다. 이는 기지재료인 폴리아크릴 공중합체 수지가 모두 열분해된 상태의 무게비이므로 시편에 함유된 세라믹 중공입자의 무게비는 약 56.4 wt.% 임을 알 수 있다.

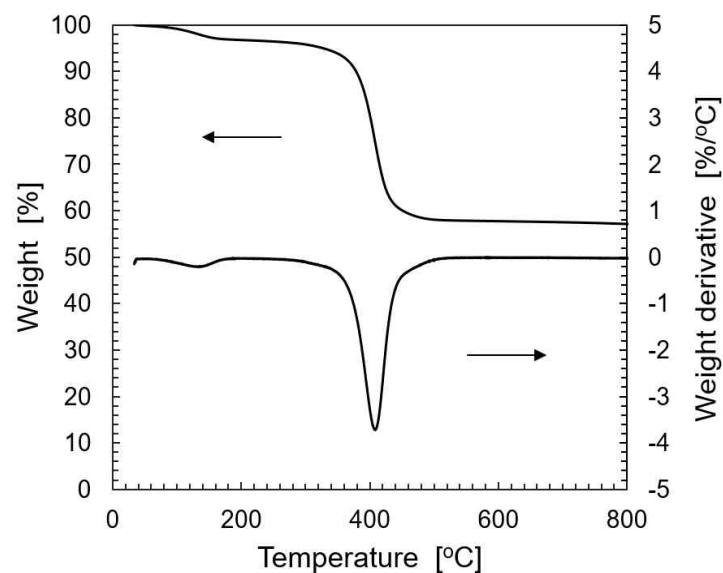


그림 4.1.5 유연 혼성품 시편의 TGA 실험 결과 그래프

4.1.5.3. 유연 혼성품의 기계적 강도 측정

인장 시험, 압축 시험, 4점 굽힘 시험의 결과를 아래 그림에 정리하였다. 인장 시험 결과, 유연 혼성품은 변형율이 증가할수록 분할 탄성계수가 감소하는 소성 변형을 하였다. 최대 인장응력은 최대 변형율인 0.13 mm/mm에서 0.52 MPa, 초기 접선 탄성계수는 18.3 MPa로 측정되었다. 위 값을 유연혼성품의 밀도로 나누면 비강성과 비탄성계수를 얻을 수 있는데 그 값은 각각 2.60 MPa·cc/g, 91.5 MPa·cc/g로 계산되었다.

압축 시험 결과, 유연 혼성단열재 시편은 압축 변형률이 약 0.04~0.05 mm/mm에 이르기까지 압축힘에 대해 선형 탄성거동을 보이며, 이후 0.06~0.37 mm/mm의 구간에서 압축력이 일정하게 유지되는 평평한 구간이 나타났다. 압축력의 최대응력은 변형율 0.06 mm/mm에서 0.48 MPa로 측정되었고 초기 접선 탄성계수는 12.9 MPa이었다. 파단이 일어나는 최대 변형율은 약 0.37 mm/mm이었다. 비강성과 비탄성계수는 각각 2.40 MPa·cc/g, 64.5 MPa·cc/g로 계산되었다.

4점 굽힘 시험 결과, 유연 혼성품 시편은 약 굽힘 변형률 0.02~0.03 mm/mm에 이르기까지 탄성 거동을 보였으며 굽힘변형율이 0.06 mm/mm 이상에서부터는 응력이 천천히 감소하였다. 최대 굽힘응력은 굽힘변형율이 0.06 mm/mm일 때 0.61 MPa이었으며 파단이 일어나는 최대 굽힘변형율은 약 0.09 mm/mm이었으며 초기 접선 탄성계수는 26.9 MPa이었다. 비강성과 비탄성계수는 각각 3.05 MPa·cc/g, 134.5 MPa·cc/g로 계산되었다.

일반적인 혼성품과 비교하여 기계적 강도가 낮은 것의 주요한 요인은 비교적 느슨한 결합력을 갖는 입자상의 아크릴 폴리머 기지재가 사용되었으며 또한 그 사용된 양이 적기 때문이다. 그럼에도 불구하고 유연혼성품은 큰 변형율에 대한 인성을 나타내었다. 인장과 굽힘 실험에서는 변형률이 약 10%에 이르기 까지 시편의 갑작스러운 파단이 일어나지 않았으며 압축의 경우에는 23%이었다. 느슨한 결합의 폴리머 기지재가 유연혼성품 내부의 중공입자간 연결성을 잃지 않으면서 높은 변형율을 견딜 수 있도록 함을 알 수 있다.

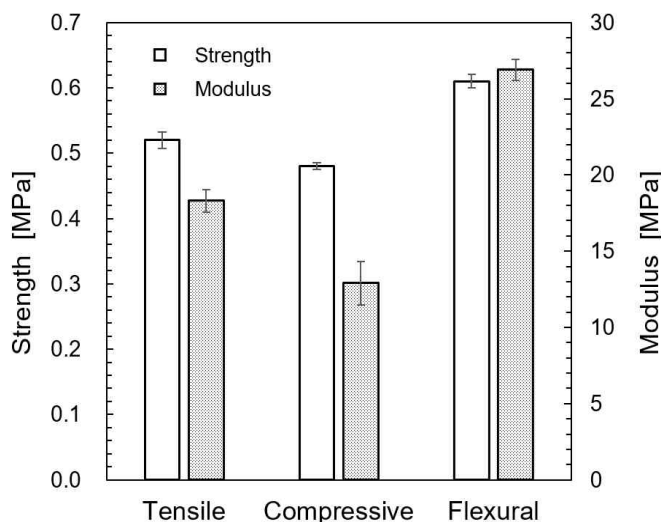


그림 4.1.6 유연 혼성품 시편의 기계적 강도 측정 결과
그래프

4.1.5.4. 유연 혼성품의 기계적 강도 측정

단일 탐침법과 이중 탐침법의 특성 차이를 파악하기 위해 유연 혼성품의 온도 측정 결과를 로그 시간 축으로 Fig 6.에 나타냈다. 단일 탐침법의 경우 가열구간(0~30 s)에서는 가열초기 발열체-매질간의 열 접촉 저항으로 인해 비선형 거동을 나타내므로 초기 1/3 정도의 데이터를 제외하면 선형으로 증가하는 경향성을 얻을 수 있고, 냉각구간(30~60 s)에서도 냉각초기를 제외하면 선형 특성을 나타내며, 이 구배를 평균하여 열전도계수를 도출할 수 있다.

한편 이중 탐침법의 경우에는 가열펄스의 지속시간은 탐침과 온도센서간의 거리에 크게 의존한다. 선형 구간이 나타나기 전 앞부분의 저온 영역이 긴 것은 발열체-측정매질의 열용량에 기인하며, 로그 시간에 대해 비선형적인 모습을 보인다. 또한 가열이 끝난 직후(60 s 이후)에도 열원 에너지의 확산에 의

한 시간지연 효과로 승온이 일시 지속되는 것을 관찰할 수 있다.

고체매질에서 안정적인 신호특성을 나타내는 이중 탐침법을 사용한 경우 4종류의 물질(CB는 벌크 폴리머 보정용 블록)에 대해 측정한 단위 열원강도에 대한 온도차의 거동을 아래 그림에 나타냈다. 측정 재료의 열전도 계수가 낮을수록 온도차가 커지며, 열확산율이 낮을수록 최고점 온도가 나타나는 시간이 지연되는 경향을 나타낸다. 따라서 온도차 그래프를 통해 각기 다른 물질의 열물성을 정성적으로 비교할 수 있다. 유연혼성폼은 페놀폼, 우레탄폼보다는 열전도 계수가 다소 높지만, 열확산율이 훨씬 낮은 것을 정성적으로 알 수 있다. 이는 유연혼성폼이 다른 폼들보다 높은 열용량을 가지고 있기 때문으로 유연혼성폼이 물질 내부를 통한 열전달은 효과적으로 지연시킨다고 말할 수 있다. 각 물질의 실험치와 모델과의 결정계수 R^2 는 모두 0.995 이상으로 나타나서 본 모델로서 실험결과를 충분히 정확하게 예측함을 알 수 있었다.

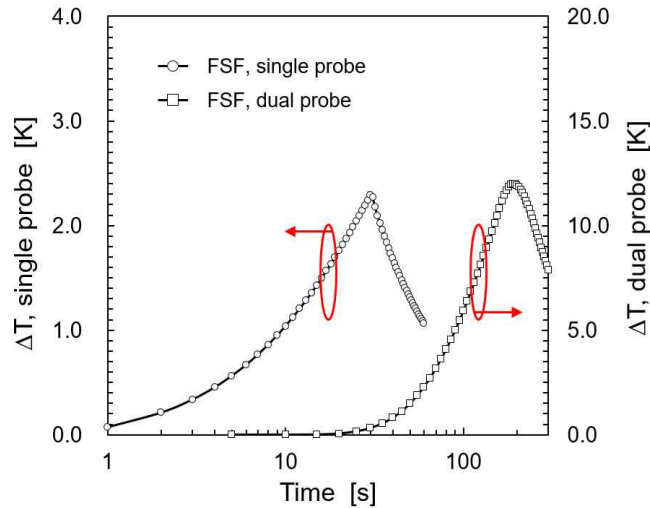


그림 4.1.7 단일 탐침법과 이중 탐침법의 온도 프로파일 곡선의 차이

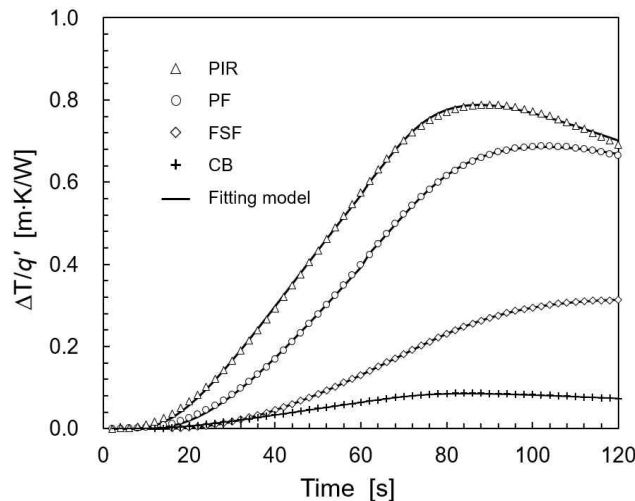


그림 4.1.8 여러 단열재 시편에 대한 이중 탐침법의 온도 프로파일 곡선 및 비선형 회귀 모델

XPS가 포함된 5가지 재료에 대해 화성탐사용으로 개발되고 검증된 이중 탐침법(기준)의 측정결과와 본 연구에서 채용한 알고리즘으로 산정한 열전도계수, 열확산계수, 체적열용량 등의 열물성 결과들을 비교하여 아래 그림에 나타내었다. 이 5가지 재료에 대해 기준장비로 측정한 물성치는 x축으로 본 연구에서 채용한 알고리즘으로 산정한 열물성치는 y축으로 나타낸 결과, 전반적으로 산정치가 기준측정치보다 약간 과대평가되었으나 우수한 선형관계를 나타냄을 알 수 있다.

구체적인 측정치는 측정시간과 주변환경의 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 고성능 단열재의 경우

정밀한 측정을 위해서는 열전도계수가 매우 낮은 표준이 되는 기준 보정물질의 선정이 중요함을 알 수 있었다. 실제 제품에서는 서로 다른 열물성을 가진 다양한 재료들에 대해 산정치와 측정치의 선형 관계를 이용하여 보정인자(calibration factor)를 도입하고 있다.

이상의 결과를 바탕으로 측정한 4가지 재료의 열물성치를 아래 표에 나타내었다. 본 연구에서 몰드 캐스팅 방식으로 제작한 유연 혼성품에 주안점을 두고 측정한 결과, 현재 상용하는 유기 단열품보다 열전도계수는 다소 높지만, 상대적으로 열용량이 크고 열확산율이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 유연혼성품은 외부 열원의 변이로 인한 온도 변화를 억제하는 일종의 열용량 캐퍼시터로 사용될 수 있다. 기존의 유리섬유 단열재의 경우, 내부 수분침투를 방지하기 위해서 외부에 금속보호판을 사용하는데 이는 열관성이 매우 커서 고온에서 화상의 우려가 있지만, 유연 혼성품 단열의 경우 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 열분출계수(effusivity, 열관성)가 벌크 폴리머의 약 1/30, 알루미늄의 1/20,000 정도로 매우 낮아서 고온물체에 대한 화상 안전의 관점에서 매우 우수하다. 따라서 향후 지속적인 연구개발을 통해 친환경 기능성 단열재로서의 개발 가능성이 높은 것으로 생각된다.

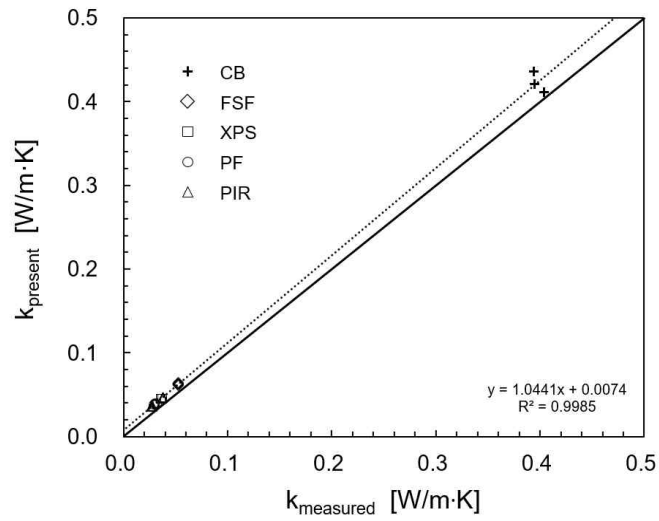
표 4.1.1 여러 단열재 시편에 대한 열물성 측정치

	k [W/m·K]	ρc [MJ/(m ³ ·K)]	e [kW·√s/m ² ·K]	α [mm ² /s]
CB	0.395	2.003	0.791	0.197
PF	0.028	0.179	0.005	0.157
PIR	0.027	0.202	0.005	0.135
FSF	0.053	0.543	0.028	0.097
Al	237.0	2.440	578.3	97.1

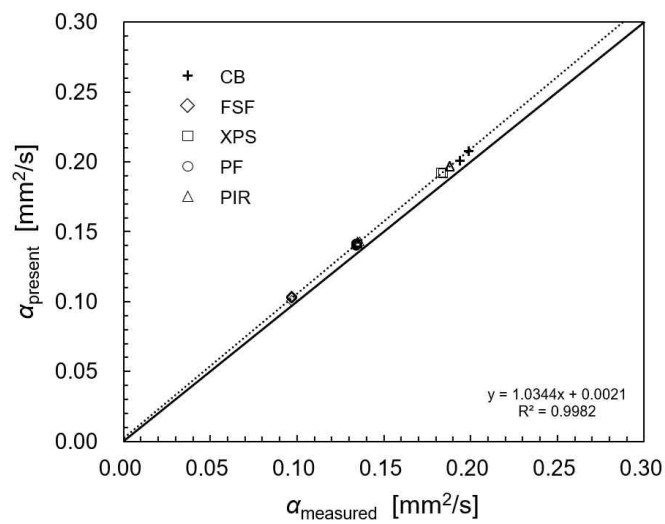
4.1.6 결론

본 연구에서는 최근 친환경 단열 재료로 주목 받는 유연 혼성품을 몰드 캐스팅으로 제조하여 내부의 미세구조를 관찰하고, 기계적 물성 및 열 물성을 측정하여 그 특성을 파악하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

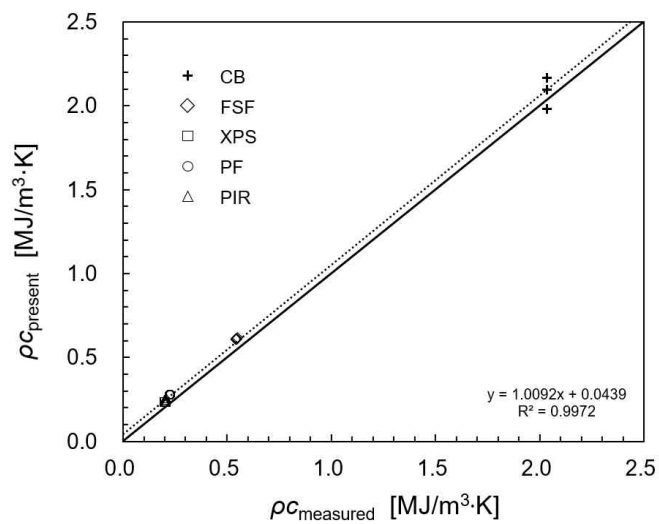
- (1) 제작된 유연 혼성품 시편 전체의 공극률은 약 0.92으로 상당히 높으며, 시편의 내부에서는 다양한 크기의 중공 미세구가 비교적 균일하게 분포하고 있는 양상을 보였다. 또한 높은 공극률과 느슨한 상호 결합의 폴리머 미립자 기지재로 인해 높은 유연성을 나타냈다.
- (2) 유연 혼성품의 기계적 물성을 측정한 결과 기계적 강도와 탄성계수가 일반 강직 혼성품과 비교하여 낮지만 유연혼성품은 높은 변형율에 대한 강성을 나타냈다.
- (3) 통상의 단열재를 포함한 여러 재료의 물성을 이중 탐침법으로 산정하였으며, 유연 혼성품의 경우 열전도계수는 기존의 단열재보다는 높지만, 체적 비열용량이 크고 열분출율이 매우 낮아 고온화상 예방에 효과적이다.
- (4) 유연 혼성품 단열재의 경우 다공성이 높고 화재발생시의 유해물질의 배출이 적으며, 시공이 까다로운 곡면이나 부정형 발열체의 단열 등에 매우 유리하고 향후 연구개발 가능성이 높다. 이런 측면에서 유연혼성품을 사용한 다양한 하이브리드 단열 방식이 개발 될 수 있을 것으로 기대한다.



(a) 열전도 계수



(b) 열확산도



(c) 비체적 열용량

그림 4.1.9 여러 단열재 시편에 대한 열물성 측정치 및 추정치의 비교 그래프

4.2 유리중공입자-에폭시 혼성품

4.2.1. 유리중공입자 에폭시 혼성품

Syntactic foam은 복합재료의 일종으로서 매트릭스 내에 중공입자를 포함한 재료이며, 중공입자의 성분은 유리, 폴리머, 금속 등으로 다양하게 존재한다. Syntactic foam은 그 구조로 인하여 낮은 밀도, 낮은 열전도 계수, 높은 비강도를 가지는 것이 특징이며, 이 재료는 다른 폼(foam)재료와는 달리 고정된 형상의 중공입자를 사용하기 때문에 더 높은 치수안정성(dimensional stability)을 가진다. 위와 같은 특징으로 인하여 syntactic foam은 해상공학분야와 항공분야 구조재로 이용되고 있다.

유리 중공입자는 그 낮은 열전도 계수로 인해 단열성이 요구되는 제품에 적용되고 있다. 본 연구 또한 유리 중공입자를 사용한 복합재의 열전도 계수에 관한 연구를 진행하였으며, 특히 유리 중공입자와 매트릭스간의 계면이 복합재의 열전도 계수에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 유리중공입자의 표면거칠기를 변화시키는 처리를 함으로써 유리중공입자와 매트릭스간의 접촉상태를 변화시키고자 하였다.

4.1.2. 혼합물 법칙

복합재료에 사용된 매트릭스와 충전재(filler)의 물성을 알고 있는 경우, 혼합물 법칙을 이용하여 해당 복합재료의 물성을 쉽게 예측할 수 있다. 혼합물 법칙은 이론적으로 복합재료 물성의 상한을 예측하는 식(1)과, 하한을 예측하는 식(2)가 존재하며, 해당 복합재료의 물성은 두 값의 사이에 존재하게 된다.

$$k_c = f k_f + (1 - f) k_m \quad (1)$$

$$k_c = \left(\frac{f}{k_f} + \frac{1-f}{k_m} \right)^{-1} \quad (2)$$

4.2.2. 실험

4.2.2.1. Syntactic foam의 제조

매트릭스로는 에폭시를 사용하였으며, 중공입자는 3M사의 K1 Glass Bubbles 제품을 이용하였다. 중공입자의 표면 거칠기를 변화시키기 위해 수산화리튬 수용액을 이용하여 유리중공입자에 대한 표면처리를 실시하였으며, 표면처리 이후 유리중공입자의 열전도 계수는 소폭 감소하였다.

유리중공입자에 대한 표면처리를 진행 후, 표면처리를 하지 않은 입자와 표면처리를 실시한 입자를 이용하여 부피비 60%부터 80%까지의 syntactic foam 시편을 제작하였으며, 각 시편의 열전도 계수를 측정·비교하였다.

4.2.2.2. 유리중공입자의 표면처리

염기성 용액을 이용하여 유리중공입자의 표면을 인위적으로 부식시킴으로써 표면 거칠기를 변화시키고자 하였다. 탈이온수(deionized water)에 수산화 리튬을 용해시켜 pH 12의 염기성 용액을 제조하였다. 이후 제조된 수산화 리튬 수용액과 유리중공입자를 직경 8cm의 원통형 폴리에틸렌 용기 내에 혼합시켜 롤러믹서에서 60rpm으로 200h 간 반응시킴으로써 표면처리를 진행하는 한편, 용액과 입자간의 밀도차에 의한 부유를 방지하고자 하였다.

반응이 종료된 입자는 탈이온수로 세척한 뒤 진공오븐 내에서 70℃로 10시간동안 건조시켰다. 건조과정에서 유리중공입자들 간의 응집이 일어나며 이를 체눈 크기가 500×500μm인 체를 이용해 분산하였다.

4.2.2.3. Syntactic foam 시편의 제작

Syntactic foam 시편은 중공입자의 부피함유량 60%부터 80%까지 5%의 간격으로 제작하였다. 시편의 매트릭스는 에폭시이며, 충전재로는 K1 Glass Bubbles를 이용하였다. K1 중공입자의 평균 밀도는 0.125 g/cc, 평균 직경은 65μm이다. 기존의 유리중공 입자와 표면처리를 실시한 유리중공입자를 충전재로 가지는 syntactic foam을 각각 제작하였으며, 열전도 계수 측정을 위해 각 부피비당 4개의 시편이

준비 되었다.

시편 제작과정은 다음과 같다. 먼저 에폭시 레진과 유리중공입자를 1차 혼합한 뒤, 진공오븐에서 70℃로 30분간 탈포를 진행하였다. 이후, 30~40℃까지 냉각시킨 뒤 경화제를 첨가하여 2차 혼합하였다. 혼합물은 40×40×5mm의 형상을 가진 열린 몰드(open mold)에 주입하여 해당 몰드를 컨벡션오븐(convection oven)에 넣어 80℃, 4시간동안 경화를 진행시켰다.

4.2.3. 유리중공입자와 syntactic foam 시편의 열전도 계수 측정 결과

4.2.3.1. Syntactic foam 시편의 열전도 계수 측정

시편의 열전도 계수 측정에는 C-THERM 사의 Tci™ 가 사용되었다. 본 장비는 MTPS(Modified Transient Plane Source) 방식을 이용하며, 시편의 한 면을 센서에 접촉시켜 열전도 계수를 측정한다. 위의 장비는 고체상의 시편 외에 파우더, 액체상의 물질의 열전도 계수를 측정할 수 있는것이 특징이다. 이러한 장점을 이용하여 표면처리를 실시하기 전·후 유리중공입자의 열전도 계수를 측정하였으며, 이는 입자가 담긴 비커 안에 센서를 담구는 방법으로 실시되었다. Syntactic foam 시편의 열전도 계수는 5회 측정 되었으며, 비교적 측정오차가 큰 최초 측정값을 제외 한 나머지 4회 측정값의 평균치를 실험값으로 사용하였다. 각 부피비 마다 4개의 시편에 대해 측정하였다.

4.2.3.2. 열전도 계수 측정결과

염기성 용액을 이용한 표면처리 전·후 유리중공입자의 열전도 계수 변화를 살펴보기 위해 각각의 입자에 대한 열전도 계수를 측정하였다. 표면처리를 하지 않은 유리중공입자의 열전도 계수는 0.044W/mK이었으며, 표면처리를 실시 한 입자의 경우 0.041W/mK 의 열전도 계수를 측정되었다. 이는 약 7% 감소한 것으로 이러한 결과는 표면처리 과정에서 유리중공입자 표면에서 손실 된 질량 및 입자표면의 거칠기 감소로 인한 입자와 입자간의 접촉상태 변화에 의한 것으로 판단된다.

한편, 200시간 동안 표면처리를 진행 한 유리중공입자의 열전도 계수가 100시간 동안 표면처리를 진행 한 입자의 열전도 계수와 차이를 보이지 않았다. 유리중공입자는 쉘의 두께가 얇을수록 열전도 계수가 낮게 측정되는데, 지속적인 표면처리에도 불구하고 열전도 계수가 감소하지 않은 것으로 보아 표면처리가 표면 거칠기에 영향을 준 한편, 쉘의 두께는 일정하게 유지되었음을 확인 할 수 있었다.

Syntactic foam에 포함 된 유리중공입자의 부피비 및 표면처리에 따른 시편의 열전도 계수 변화를 살펴보기 위해 시편의 열전도 계수 측정 결과를 그림 2.1에 도시하였다. 실험 결과는 혼합물 법칙에 따른 예상 상한 및 하한치의 사이에 분포하였다. 또한, 표면처리를 한 유리중공입자를 사용한 경우, 기존 입자를 사용 한 시편에 비해 평균 9%의 열전도 계수 감소를 나타내었다.

표면처리에 의한 부식이 유리중공입자의 쉘 두께를 변화시키지 않았다는 사실을 고려하였을 때, 유리중공입자 및 syntactic foam의 열전도 계수 감소는 유리중공입자 표면 거칠기의 변화에 의한 중공입자-중공입자, 중공입자-레진의 계면상태 차이에 의한 것으로 판단된다.

한편, 염기성용액을 이용한 표면처리는 10nm스케일의 표면거칠기를 증가시키는 것으로 알려져 있으며, 본 실험에서의 결과가 이러한 나노스케일의 표면요철에 의한 것인지를 판단하기 위해서는 추가적인 실험이 필요 할 것으로 판단된다.

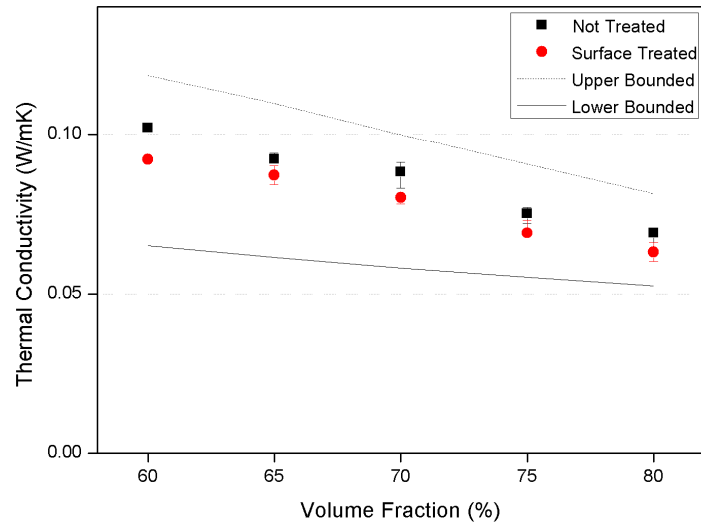


그림 4.2.1 Syntactic Foam의 열전도 계수 측정 결과

5. 전기 방사(electrospinning) 다공성 섬유 제작 기술

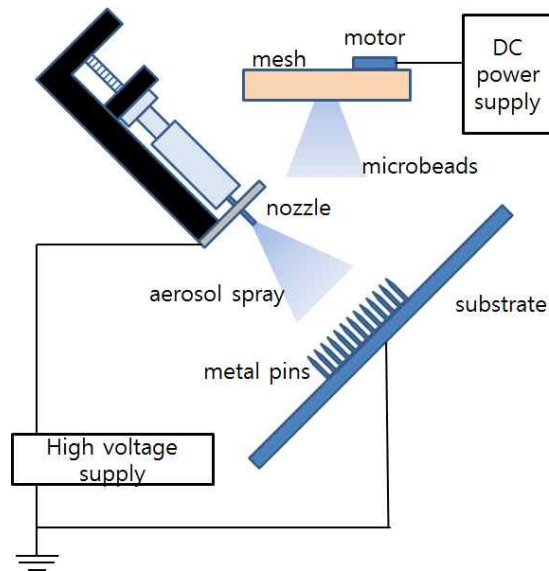


그림 5.1 침봉을 이용한 전기방사

5.1. 멀티스케일 초단열 구조 제작 기술

5.1.1. 전기방사

최근 주목을 받는 공정 중 하나인 전기 방사는 시린지 펌프의 바늘과 기저면 사이에 고전압을 걸어주는 것만으로 다양한 재료로 연속적인 형태의 나노/마이크로 섬유를 생성할 수 있다.[1] 특히 섬유사이에서 생기는 공간은 재료의 공극률을 높이면서 필터나 나노/마이크로 단위에서의 물질수송 등에서 다양하게 실험 및 개발이 진행 되면서 바이오나 의약 분야의 큰 관심을 받고 있다.[1-3]

전기 방사는 간단한 조작이 장점이지만 주변 환경의 영향에 따라 생산결과물의 특징에 차이가 생기게 된다. 특히 상대습도는 섬유의 표면 형성에 영향을 미치는 데, 상대습도가 올라가게 되면 일반 섬유에 나노 크기의 구멍을 생성해 다공성 섬유를 만들어내게 된다. 이런 특성을 이용한 공정방식이 최근 다 방면에서 연구되고 있다. (Breathe - figure 방식) 이 방식을 사용하면 다공성 섬유로 인해 비표면적이 넓어지게 되는 효과를 볼 수 있다.[4]

5.1.2. 전기방사를 응용한 초단열 구조 제조

본 실험에서는 폴리머 중에서 성형하기 쉬운 폴리 락티산(Poly Lactic Acid, PLA)를 이용, 일반적인 전기 방사가 아닌 다공성 섬유 복합소재를 개발하고자 했다. 유리 중공입자 복합소재를 기존의 단순히 섞어서 만드는 방식과는 다르게 전기방사를 진행하면서 동시에 위에서 분사시켜주면서(그림 5.1) 기존의 전기방사보다 더 많은 공기층을 확보하는 방식으로 실험 시편을 생성, 전기방사 섬유 구조와 비교를 했다. 유리 중공입자는 내부가 비어있는 형태의 마이크로 입자로 복합소재에서 주로 사용되는 강화소재 중 하나로 내부에 공기가 차있기 때문에 소재 자체의 단열능력이 좋은 장점이 있어서 폴리머와 섞어서 단열 페인트로도 사용되기도 한다. 이 실험에서는 다공성 섬유사이에 중공입자가 들어가면서 공기층을 넓게 확보하게 되어 생기는 넓은 비표면적으로 인한 여러 특성 개선을 기대했다. 일반적인 단열 및 흡음소재의 경우 발포제 혹은 기포 안에 채워 넣은 열전도 계수가 낮은 기체가 빠져나오게 되면 성능이 감소하기 때문에 기체 유출을 막기 위한 공정에 투자가 많이 필요한 반면 정전분무의 경우 공기층을 추가로 형성하는 것이기 때문에 더 쉽고 경제적인 방식으로 생각할 수 있다.

5.2 실험방법

5.2.1. 실험 재료 및 용액 제조

PLA(4032D, Nature Works LLC)와 유리 중공입자(K1, 3M)를 사용하여 시편을 제작하였다. 실험에 사용한 용매는 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)과 NN-디메틸아세트아미드(NN-Dimethylacetamide, DMAc)를 사용하였다. 실험에 사용한 PLA 용액은 디클로로메탄과 NN-디메틸아세트아미드를 10:1(w/w)로 섞어 만든 용매에 PLA를 5wt%, 7wt%, 10wt% 비율로 섞어서 다양한 시편을 제작, 비교하였다.[4]

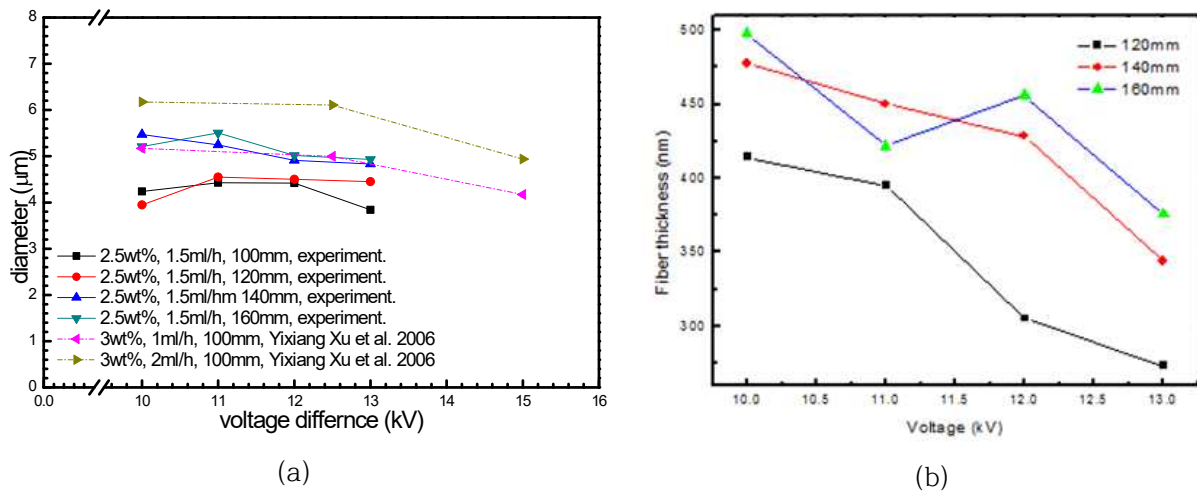


그림 5.2 전압과 거리의 차이에 따른 PLA (a)섬유 구슬의 크기(b)섬유 두께 변화[5]

5.2.2. 시편 제작조건 및 측정

실험 시편은 일반 PLA, 다공성 구조를 가진 PLA, 마이크로 중공입자가 뿌려진 형태의 PLA, 다공성 구조에 마이크로 중공입자가 포함된 PLA의 네 종류의 품을 제작을 해 각각의 형태와 비표면적, 열전도 계수, 밀도를 비교 측정하였다. 전기 방사는 실험 전 그림5.2와 같이 거리와 전압조건을 바꿔가면서 사전 실험을 전개해 실험조건을 찾아보았다. 실험결과 전압이 높고 거리가 가까울수록 PLA 전기 분사 결과 나오게 되는 섬유에 생성되는 구슬의 크기가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 실험 결과를 참고 문헌의 조건과 종합하여 침봉과 바늘의 거리를 120mm, 전압은 15kV, 유량은 2ml/h로 설정하였다.[4] 중공입자의 경우 채 눈금 100μm의 실험용 체를 이용해서 53.2ml/h의 비율로 공급을 하면서 시편을 제조하였다.

각 시편은 D=60mm에 t=3mm의 규격으로 제작이 되었다. 비표면적은 정적 BET측정(ASAP 2000, Micromeritics Instrument)으로, 흡음성능은 흡음 성능 측정기(4206T, Brüel & Kjær)를 이용 관내법으로, 열전도 계수(k, W/m·K)는 열전도 계수 측정기 (c-therm Tci)를 이용 Modified Transient Plane Source 방식(t=3/50s, ΔV=11mV)으로 측정하였다. 다만 흡음 성능의 경우 중공입자로 인한 간섭이 생길 수 있기 때문에 일반 시편과 다공성 구조의 시편만으로 측정을 했다. 열전도 계수의 경우 측정 시 시편을 분동으로 눌러 주어야하는데 시편의 특성상 기존의 분동으로 눌러 주게 되면 제작 의도와 달리 파손될 우려가 있어 30g의 질량체를 이용, 58N/m²의 압력으로 균일하게 눌러 주면서 실험을 했고, 기존 분동으로 인한 결과와 비교를 하였다. 시편의 표면은 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL Ltd.)을 통해 비교를 하였다.

5.2.2.1. 침봉을 이용한 시편 제조

실험에서 PLA 섬유를 모으는 데 사용된 기저는 일반적으로 사용되는 금속 평판이 아닌 D=60mm의 침봉을 사용했다. 침봉은 침의 침단에 전하가 집중이 되면서 방사로 나오는 섬유가 침단에 모이면서 시편이 형성된다. 이런 방식은 전기 방사가 진행이 되어도 기존의 평판 위에 불규칙하게 형성되는 것과는 달리 침봉은 그림 5.4와 같이 처음 설정해둔 형태와 크기만큼의 시편을 제작하는 것이 가능하다. 또한 시편 제작 후 밑의 공간을 이용해서 만들어진 결과물을 쉽게 회수할 수 있는 장점이 있다.

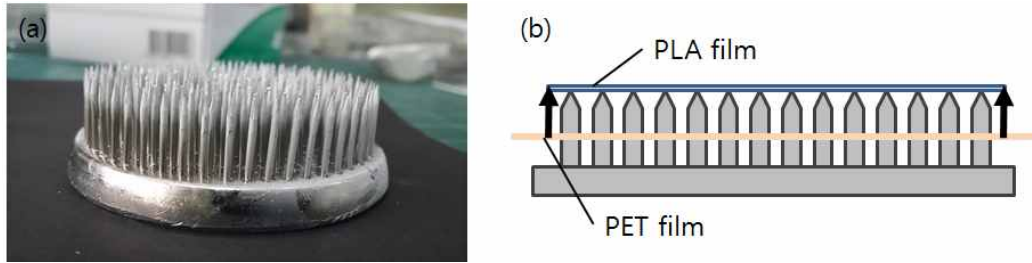


그림 5.3 (a) 실험에 사용된 칫봉, (b) 실험 방법



그림 5.4 칫봉을 이용해 제조된 PLA 샘플

5.2.2.2. 다공성 섬유구조의 형성

다공성 시편은 두 종류로 제조되었다. 습도 30%에서 일반적인 형태의 섬유와 60%에서 다공성 섬유로 구분되어 제작을 하였다. 다공성 섬유의 경우 실험 환경의 습도가 높을 경우 형성이 된다. 이런 다공성 구조는 전기 방사 중 용매가 용액에서 증발이 되면서 용매가 증발한 자리로 잠열로 인해 공기 중 수증기가 응결된다. 그리고 용매가 증발하게 되면서 용액이 불균일 상으로 전개가 되어 폴리머가 많은 상 (polymer-rich phase)과 적은 상(lean phase)으로 나뉘게 된다. 폴리머가 많은 상은 외부의 전기적인 힘으로 인해 굳어지면서 내부에 대신 들어와 있던 수분으로 인해 다공성 구조를 가지게 되게 된다.(Breathe-figure 방식)[4]

5.2.2.3. 중공입자의 섬유접착 확인

중공입자의 섬유 접착을 확인하기 위해 제작된 20mm X 5mm의 시편을 0.5mm 늘려 영점에서부터의 거리에 따른 표면에서 관찰 되는 중공입자의 위치 변화를 확인 했다.

5.3 실험결과

5.3.1. 다공성 구조 PLA 섬유

실험 결과(그림 5.5) 습도가 30%일 때의 표면 형상과는 달리 습도가 60%일 경우 섬유의 표면에 매우 많은 수의 나노 크기의 포어가 생기는 것을 확인 할 수 있다. 이런 나노 크기의 포어들은 없는 경우와 비교해서 더 넓은 비표면적을 갖게 될 것으로 생각하고 있다. 추가적으로 다공성의 경우 표면이 주름지는 것을 볼 수 있는데 이는 단순히 FE-SEM의 에너지에 의해 PLA 섬유가 수축한 것이다.

5.3.2. 마이크로 중공입자/PLA 복합 소재

전기 방사에서 사용되는 마이크로 중공입자의 경우 그 크기가 매우 작아($\sim 10\mu\text{m}$) 폴리머 용액과 섞어서 사용이 가능하다. 하지만 실험에 사용된 중공입자의 경우 크기가 커서($50\sim 60\mu\text{m}$) 용액과 섞어서 할 경우 전기 방사를 방해하게 된다. 따라서 섞어서 사용하는 방식이 아닌 체를 이용, 외부에서 별도 혼입하는 방식을 사용하였다. 실험 결과 그림 5.6과 같이 습도가 낮을 때와 높을 때 모두 섬유 사이에 중공입자가 들어간 것을 확인 할 수 있다.

중공입자의 섬유 점착에 대해선 그림 2.7과 같이 기준점에서의 거리에 따라 중공입자의 위치 변형률이

작은 폭으로 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 인장력이 걸리면서 섬유가 변형이 되면서 섬유에 붙어 있는 중공입자도 같이 움직인 것으로 생각해 볼 수 있지만 섬유의 변형률이 기준점에서 멀어질수록 증가하는 것은 시편이 하나로 되어있는 평판이 아닌 별개의 섬유들로 이루어져있기 때문에 힘이 직접적으로 걸리게 되는 부분과 가까운, 즉 기준점과는 먼 부분의 섬유일수록 힘이 잘 전달되고 기준점 쪽으로 올수록 힘의 전달이 제대로 되지 않아 변형률이 다르게 나오는 것으로 볼 수 있다.

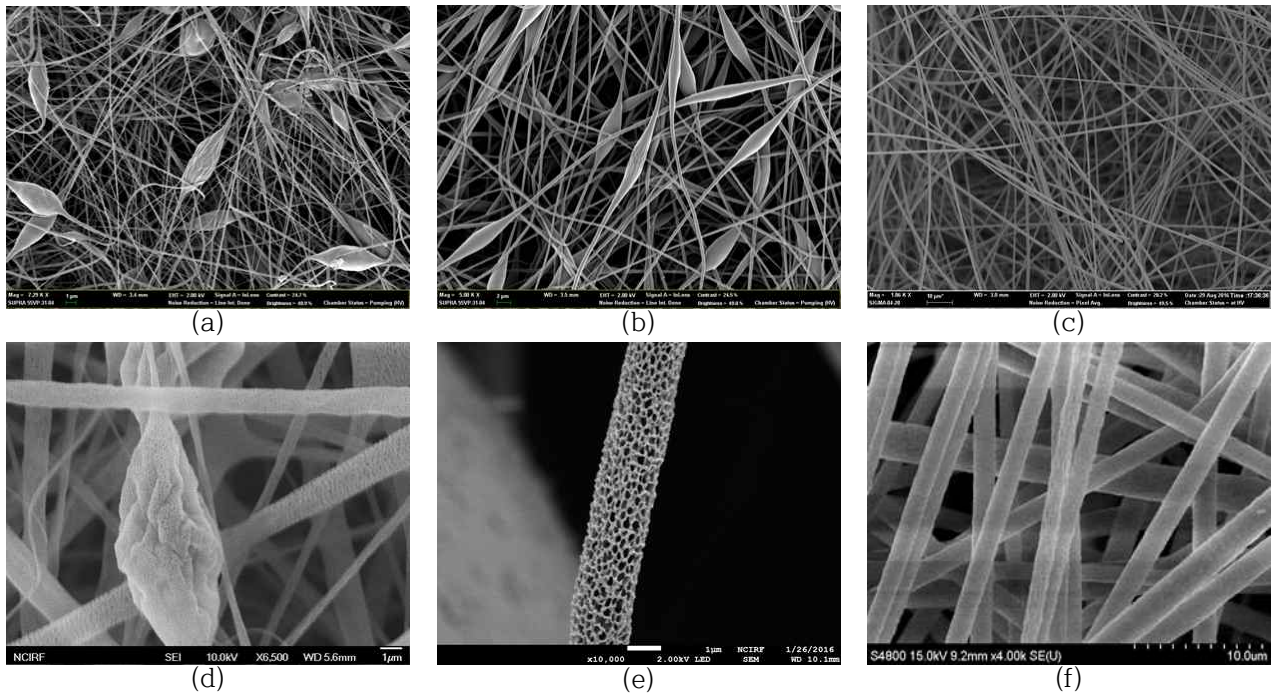


그림 5.5 (a), (b), (c)낮은 습도(30%)와 (d), (e), (f)높은 습도(60%)에서 5wt%, 7wt%, 10wt% PLA 섬유의 표면

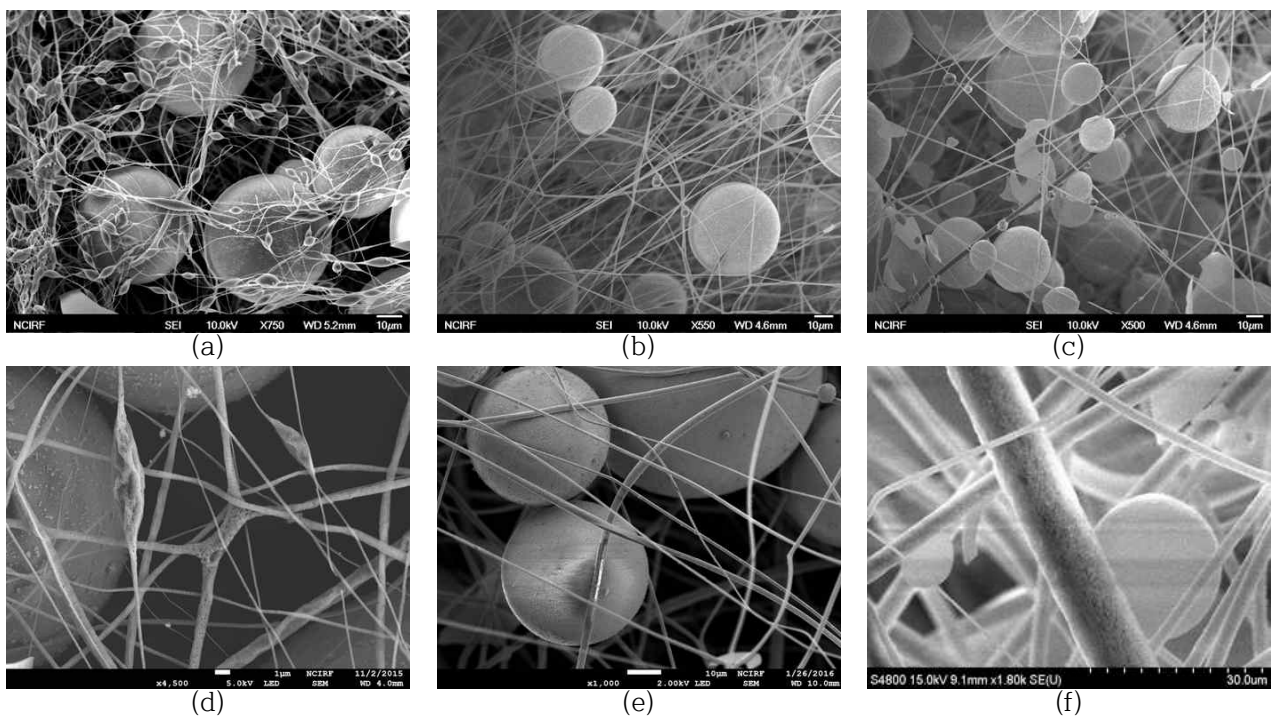


그림 5.6 (a), (b), (c)낮은 습도(30%)와 (d), (e), (f)높은 습도(60%)에서 5wt%, 7wt%, 10wt% 중공입자/PLA 섬유의 표면

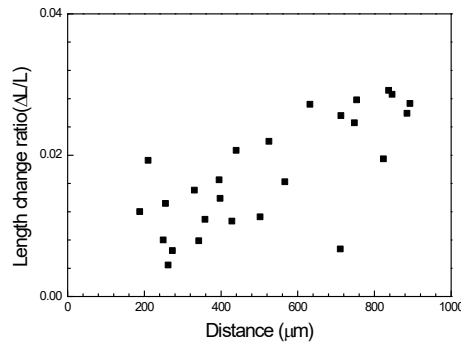


그림 5.7 거리에 따른 중공입자의 위치 변화

5.3.3. 다공성 소재의 비표면적

시편의 비표면적은 BET장비를 통해 측정하였다. BET 측정이란 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 이론을 기반으로 기체분자의 고체 표면의 흡착정도를 계산, 표면적과 구멍의 크기 및 부피를 측정하는 방식이다.[6] BET 이론은 기존의 분자의 흡착이 단층으로 이뤄진다고 하는 랭뮤어 이론(Langmuir theory)을 발전시켜 분자 흡착은 단층이 아닌 다층으로 이뤄지며 표면에서는 흡착열의 발산을 통해 흡착이 되고, 그 이후부터는 증발과 흡착의 반복을 통해 추가적인 흡착의 진행을 설명하는 이론이다.[7] BET측정은 측정방식에는 두 가지 방식이 있는데 정적인 방식과 동적인 방식으로 나뉜다. 정적인 방식은 질소기체만을 이용해 질소를 시편에 흡착시켜 이전과 후의 압력 차이 측정해 흡착된 분자의 수와 부피를 측정한다. 동적인 방식의 경우는 비등점이 더 낮은 헬륨을 질소와 섞어서 지속적으로 불어 넣어주게 되면 질소만 고체 표면에 흡착하게 되면서 전체 열전도 계수에 변화가 생겨 이 차이를 이용, 조성비를 파악해 질소의 흡착 비율을 계산한다. 정적인 기법의 경우 질소만을 이용해 정확한 결과가 나오는 반면 흡착까지 기다려야 하므로 오래 걸리지만, 동적인 방식의 경우 빠른 시간에 할 수 있는 반면 오차가 있는 것이 단점이다.

표 5.1 시편의 BET/랭뮤어 비표면적

Sample	BET (m^2/g)	Langmuir (m^2/g)
NN	1.4519	1.8056
PN	1.6375	2.0638
NK	2.8995	3.45
PK	4.3936	5.5656

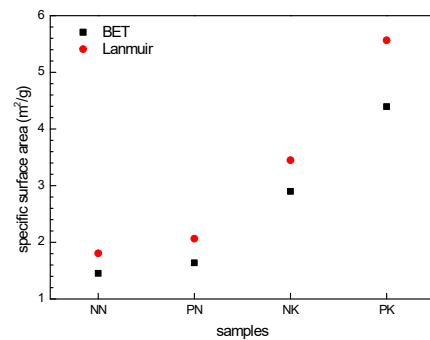


그림 5.8 시편의 BET/랭뮤어 비표면적

측정결과 표 5.1에 보이는 것과 같이 랭뮤어 비표면적이 BET 비표면적에 비해 큰 것을 확인 할 수 있는데 이것은 앞에서 말했듯이 두 이론의 흡착에 대한 가정이 다르기 때문에 이런 차이가 발생한다. 중공입자가 없을 경우 다공성 섬유의 결과가 더 넓은 비표면적을 가지는 것을 볼 수 있다. 다공성 섬유의 경우 중공입자가 없을 경우는 $1.45\text{m}^2/\text{g}$ 에서 $1.64\text{m}^2/\text{g}$ 로 20%정도 증가하는 것을 확인 할 수 있고 중공입자가 있는 경우는 $2.90\text{m}^2/\text{g}$ 에서 $4.39\text{m}^2/\text{g}$ 로 약 50%가량 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 섬유에 있는 나노 크기의 구멍들로 인해 표면적이 늘어났음을 알 수 있다. 중공입자가 들어간 경우도 넓지 않은 실험 결과에 비해 포어가 없는 경우는 1.45에서 2.90으로 100% 증가하였고, 포어가 있는 경우는 1.6에서 4.39로 170%가량 증가한 것을 확인 할 수 있다(표 5.1). 이는 섬유 사이의 공간이 넓어진 것뿐 아니라 중공입자 표면의 미세한 흠이나 조각들의 표면적도 같이 계산되면서 급격히 증가한 것으로

보인다. 다공성 섬유에 의한 영향은 중공입자가 들어가면서 더 크게 영향을 미치는 것을 볼 수 있는데 이는 섬유에 있는 포어가 측정 전 전처리 중에 열로 인해 녹아서 섬유끼리 붙어버리는 것을 중공입자가 섬유사이를 벌려놓아 서로 붙는 것을 방지해 주면서 이런 차이를 만들었다고 생각 해 볼 수 있다.

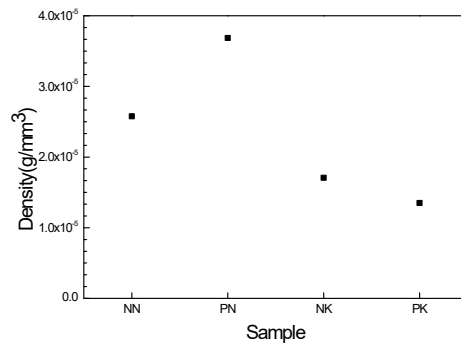


그림 5.9 시편의 밀도

5.3.4. 마이크로 중공입자/PLA 복합소재의 밀도 및 열전도 계수

각 시편의 전체 밀도(그림 5.9)를 비교하게 되면 중공입자를 넣은 경우가 밀도가 낮은 것을 확인 할 수 있다. 중공입자가 섬유 내부가 아닌 섬유 사이로 혼입 되면서 시편 사이에 공기층을 확보했기 때문이다. 시편의 열전도 계수 또한 중공입자가 없는 경우에 비해 낮은 것을 확인 할 수 있는데 30g, 58N/m²의 압력으로 눌러주면서 열전도 계수를 측정해본 결과 그림 5.10과 같이 중공입자는 넣지 않았을 경우 열전도 계수는 0.04W/m·K인 반면, 넣은 경우 0.035W/m·K 정도로 약 11%가량의 열전도 계수의 차이가 있었다. 다공성 섬유의 존재여부는 밀도와 열전도 계수 측정 결과 큰 차이를 보이지 못하고 있다. 섬유에 생성되는 포어의 크기가 나노 크기로 매우 작기 때문에 결과에는 큰 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

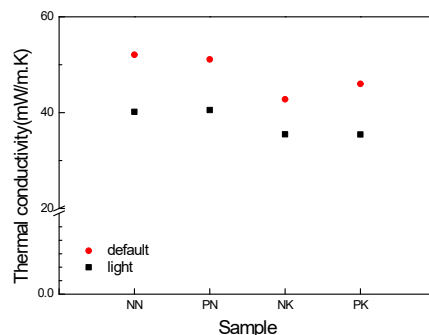


그림 5.10 foam 형태 시편의 열전도 계수

기존의 분동으로 눌러주며 실험을 한 결과 폼 형태를 하고 있는 시편을 압축시켰고, 열전도 계수가 각각 0.04W/m·K에서 0.045W/m·K로 0.035W/m·K에서 0.042W/m·K로 증가하게 되는 모습을 볼 수가 있었다. 대략적으로 중공입자가 없는 경우는 30%, 있는 경우 25%가량 증가했다.

5.3.5. 다공성 구조의 흡음성능 측정

흡음 성능의 경우 다양한 방식을 통해 측정할 수 있다. 대표적인 방식으로 관내법, 잔향실법, 잔향실법을 좀 더 발전시킨 알파 캐빈(Alpha Cavin)을 이용한 잔향실법이 있다. 관내법은 시편의 크기가 작아도 흡음성능을 측정할 수 있고, 공간을 적게 차지하는 장점이 있다. 잔향실법의 경우 관리가 필요한 넓은 공간이 필요할 뿐 아니라 정전분사로는 필요한 시편의 크기를 제조할 수가 없기 때문에 본 실험에서는 사용하기 힘들다.[8]

흡음성능 측정 결과 그림 5.11처럼 나오는 것을 확인했다. 다공성 시편의 경우 주파수가 증가하면서 흡음 계수가 증가하는 것을 확인할 수 있지만 일반 시편에 비해 낮은 모습을 보이는 것을 볼 수 있다. 전

기 방사로 제조된 섬유 시편의 경우 이미 전체 공극률이 90%이상을 넘어가기 때문에 충분한 흡음성능을 가질 수 있기 있어 섬유에 생긴 다공성 구조는 전체 공극 중에서 미미한 부분만을 차지하기 때문에 큰 영향을 미칠 수 없다. 또한 현의 고유 진동수 식에 의하면

$$f_n = \frac{n}{2L} \sqrt{\frac{E}{\rho_0}} \quad (1)$$

으로 식 (1)에 따르면 섬유의 고유진동수는 밀도에 반비례하고 탄성계수에 비례하는 형태가 된다. 다공성 구조는 섬유의 밀도를 감소시키고 탄성계수는 다공성 구조 여부에 따른 차이가 크지 않기 때문에 다공성 섬유의 고유 주파수는 증가하게 된다.[9] 소리 파장의 에너지가 섬유에 전달되어 생기는 섬유 진동을 열에너지로 전환해 에너지를 분산시키는 흡음 매커니즘을 생각해 보면 밀도가 감소하면서 고유 진동수가 증가한 다공성 섬유보다 고유진동수가 낮은 일반 섬유가 측정 주파수 범위 내에서 더 나은 흡음 성능을 갖는 것으로 생각된다.

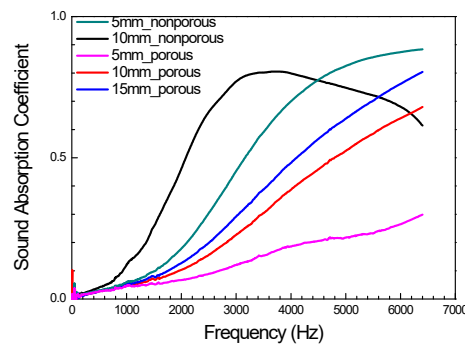


그림 5.11 다공성/비다공성 섬유의 흡음성능 계수

6. 전기방사 복합구조

6.1 PAN-SAG 복합 구조 제작

에어로젤(Aerogel)은 고체 상태의 물질로 내부가 기체로 채워져 있는 형태이다. 액체 대신 기체로 채워져 있기 때문에 밀도가 낮고 단열 효과가 좋은 특징이 있다. 탄소, 금속 등 다양한 재료로 제작될 수 있지만, 그 중 실리카 에어로젤(Silica aerogel, SAG)의 단열 성능이 제일 좋은 것으로 알려져 있다. SAG는 다공성이 극도로 높으며, 평균 지름이 10 μ m 이내 이기 때문에 상온, 상압에서 분말 형태로 존재하게 된다. 이러한 에어로젤 입자를 이용하여 일정 수준 이상의 단열 성능을 얻기 위해서는 에어로젤 입자의 균일한 분산과 구조물 내 입자의 높은 부피비가 필수적일 것이다. 따라서 본 실험에서는 전기방사 공법을 이용하여 에어로젤 입자가 함유 된 단열재 시편을 제작하고자 한다. 전기방사 공법을 이용하면 작은 크기의 입자들을 효율적으로 고르게 분산시킬 수 있으며, 용액 내 에어로젤 입자의 농도를 조절하여 원하는 부피비를 갖는 시편을 제작할 수 있다. 또한, 에어로젤 외 고분자 수지를 첨가하여 입자들을 묶어주는 binder 역할로도 쓰일 수 있을 것이다.

6.1.1. Polyacrylonitrile (PAN)

Polyacrylonitrile(PAN) 은 전기방사 공법에서 자주 사용되는 열가소성 고분자 재료 중 하나로써, 아크릴로나이트릴을 중합시켜 얻는 바이닐중합체이다. 상온, 상압에서 백색 내지는 황색의 분말형태로 존재하며, 유리 전이 온도는 90~100 $^{\circ}$ C, 연화점은 250~350 $^{\circ}$ C로 매우 높은 편이고 일반 유기 용제에는 잘 용해되지 않는 특성이 있다. Dimethylformamide(DMF), Dimethyl sulfoxide(DMSO), Dimethyl sulfone(DMSO₂), Tetramethylene sulfoxide 등의 용매에 용해된다. PAN으로부터 만든 섬유는 1데니어 당 2g 이상의 높은 강도를 나타내며 전기전도성 또한 높은 편이다.

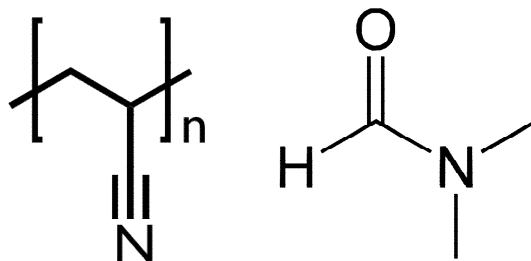


그림 6.1.1 Polyacrylonitrile(PAN) (좌), Dimethylformamide(DMF) (우)의 분자식

전기방사는 단순한 방법과 저가의 비용으로 나노 수준의 미세 섬유를 쉽게 제작할 수 있는 방법 중 하나이며, 현재 다양한 연구에 적용되고 있는 공법이다. 5~10 μ m 정도의 작은 직경의 섬유 구조를 이용하면 방사열 전달(radiative heat transfer) 효과를 최소화시켜, 단열 효과를 높일 수 있다고 알려져 있다. 다양한 재료들의 부피 밀도(bulk density)에 따른 열전도 계수 값을 보면, 전기방사 된 PAN 나노 섬유의 경우 상대적으로 낮은 열전도 계수 값을 갖는 것을 알 수 있다. 또한, Meltblown pitch 섬유와 전기방사 된 PAN 나노섬유로 이루어진 단열재의 경우 섬유의 직경이 작아질수록 열전도 계수 또한 낮아지며, 구조재가 압착되어 부피 밀도가 높아지는 경우에는 섬유 직경과 열전도 계수와의 상관관계가 감소하는 연구 결과가 발표된 바 있다.[1]

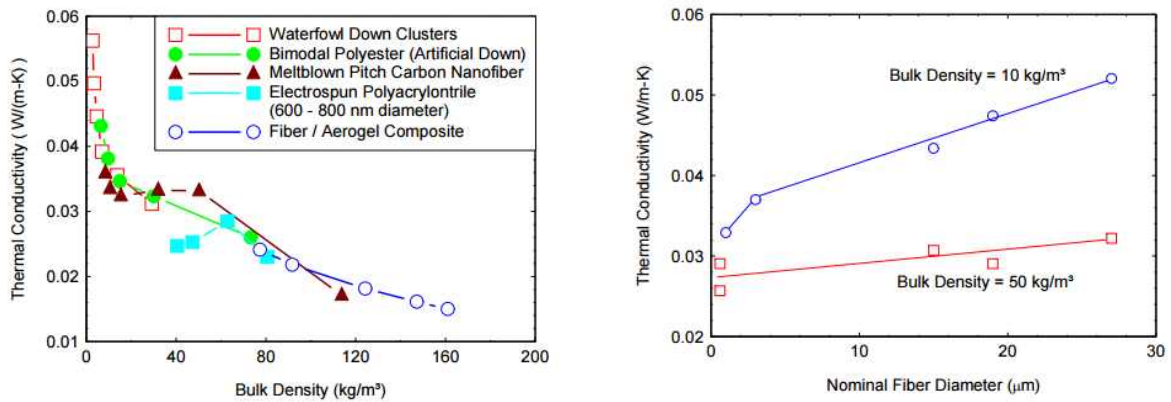


그림 6.1.2. 다양한 재료들에 대한 부피 밀도(Bulk Density) 대비 열전도 계수 값 (좌), 섬유 직경과 열전도 계수 값의 상관관계 (우) [1]

나노 섬유로 이루어진 구조재가 압착되어 부피 밀도가 높아지면, 섬유와 섬유 사이에 형성된 망(web)의 크기가 작아지게 되어 photon이 그 공간 사이를 지나가기 힘들게 되고, 따라서 방사열 전달 과정에 방해 요소로 작용하게 된다. 즉, 나노 섬유가 압착되어 섬유 내 공간이 복잡한 형상을 띄게 되면서, 그 사이를 통과하는 photon이 작아진 섬유 사이의 틈 사이에 의해 가로막히는 가능성이 높아지게 되는 것이다. 따라서 작은 크기의 섬유 구조로 이루어진 단열재의 경우 낮은 부피 밀도보다는 높은 부피 밀도에서의 열전도 계수가 낮아지는 효과가 발생하게 된다.[2]

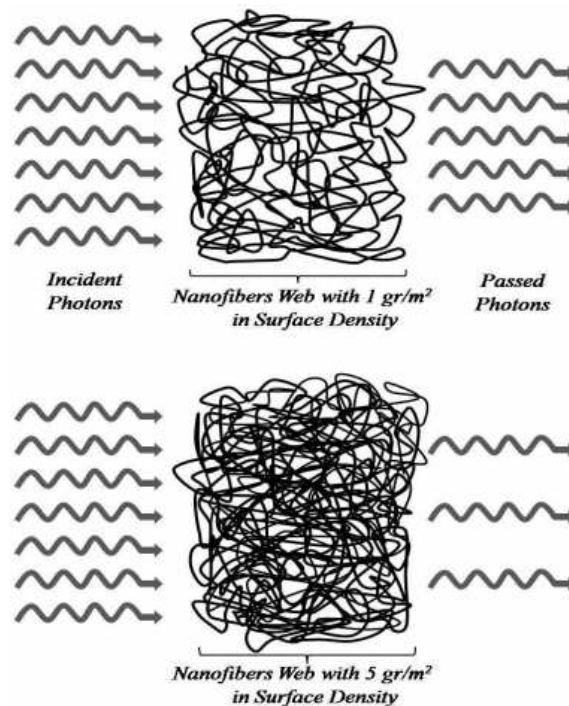


그림 6.1.3. 나노섬유의 그물망에 의한 Photon의 가로막힘 현상의 개략적인 모습 [2]

6.1.3 실험방법

PAN 수지를 이용한 전기방사를 진행하기 위해서 본 실험에서는 Dimethylformamide(DMF)를 용매로 사용하였다. 먼저 DMF에 SAG를 첨가한 후, bath type ultrasonicator (E100H, Elmasonic, Germany)를 이용하여 2시간 동안 SAG 입자의 분산 처리 과정을 진행하였다. 그 후, SAG 입자가 분산된 DMF 용매에 PAN 수지를 10wt% 첨가한 후, 교반기를 이용하여 상온에서 2시간 동안 녹이는 과정을 수행하였다.

본 실험에서 사용된 PAN과 SAG 입자의 질량비는 2:1이다.

위 과정을 통해 제작된 용액을 이용하여 전기방사 장비(ESR100D, NanoNC, Korea)를 통해 SAG 입자가 함유된 나노 섬유 복합 구조를 제작하였다. 짧은 시간동안 넓은 면적의 시트를 얻기 위하여 본 실험에서는 Aluminum drum collector(d:120mm, l:200mm, NanoNC)에 알루미늄 호일을 감아 집속기로 사용하였다. 섬유의 끊어짐 현상을 최소화하기 위하여 집속기의 회전 속도를 150rpm의 저속으로 설정하였으며, 총 12시간 동안의 집속 과정을 통해 PAN-SAG 복합 구조 시트를 제작하였다. 복합 구조 시트의 단일 성능 향상을 위해, 시트 사이에 마이크로/나노 사이즈의 입자를 넣어 적층하여 단일 성능을 갖는 나노 섬유 구조물을 제작 하였다.

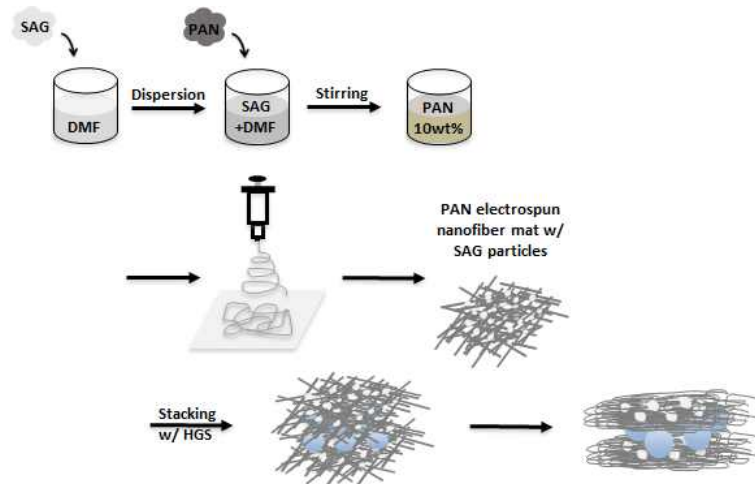


그림 6.1.4. 전기방사 공법을 이용한 PAN-SAG-HGM 복합 구조물 제작 과정

6.1.4 실험결과

일정 수준 이상의 두께를 갖는 복합 구조물을 제작하기 위해서, 전기방사 된 PAN-SAG 시트를 총 10장 제작하여 적층하였다. 이 후, 층 간 분리를 방지하기 위하여 테두리 부분을 접착하였다. 제작된 시편의 총 두께는 5.07mm 이다.

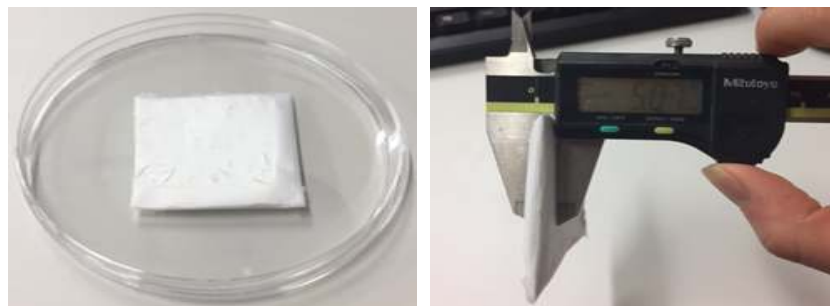


그림 6.1.5. 전기방사 공법을 이용하여 제작된 PAN-SAG-HGM 시편(좌), 두께 측정 모습(우)

전기방사 된 PAN-SAG 시트의 미세 형상을 확인하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM) (S-5000, Hitachi, Japan)을 이용하여 표면 구조를 관찰하였다. 본 실험에서 사용한 SAG 입자의 크기가 10 μ m 이내 이므로, 전기방사 노즐이 막힐 우려가 있어 내경이 0.86mm인 18G 금속 노즐을 사용하였다. 노즐의 내경이 입자의 크기보다 충분히 컸기 때문에 막히는 현상은 없었으며, 용액이 장시간 고르게 분사되는 형태를 관찰한 결과 용매 내 SAG의 분산이 충분히 잘 이루어 진 것을 확인할 수 있었다.

SEM을 이용하여 표면의 형상을 관찰한 결과, 구조물 내 SAG 입자가 고르게 분포된 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 사용한 전기방사 공법을 이용하면 보다 균일하게 입자들을 분산시킬 수 있다. SEM 이미지를 통해 관찰한 결과, 제작된 시편 내 SAG 입자의 평균 크기는 5 μ m 내외이다. 또한 PAN 수지가 전기방사를 통해 나노 섬유 형상으로 제작되었으며, 나노 섬유 내 SAG 입자가 존재하는 것이

아니라 에어로젤 입자 바깥쪽으로 나노 섬유가 형성되어 있는 모습을 보아, PAN 섬유가 SAG 입자들을 묶어주는 일종의 binder 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있었다.

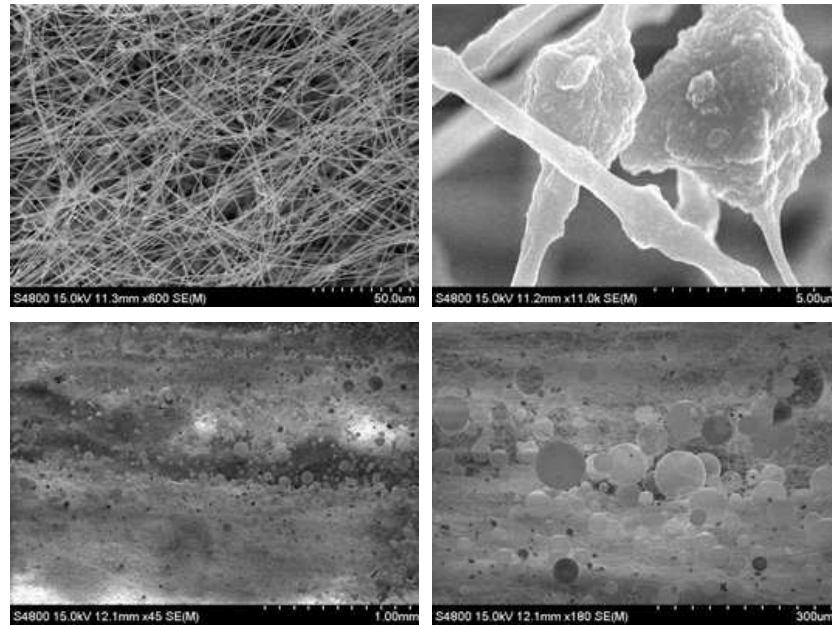


그림 6.1.6. PAN-SAG-HGM 복합 구조 시트의 SEM 표면 이미지(상), 단면 이미지(하)

구조물의 단열 성능 향상을 위해 적층한 시트 사이에 마이크로/나노 크기의 다양한 입자를 삽입하였다. 본 실험에서 사용한 입자는 유리 중공입자 (Hollow glass microsphere, HGM) 과 실리카 에어로젤 (Silica Aerogel, SAG) 두 종류의 입자이다. 유리 중공입자의 평균 지름은 5-60 μ m이고, 실리카 에어로젤의 경우는 10 μ m 내외 이므로, 두 가지 입자를 사용 했을 때 상당한 층간 간격의 차이가 존재할 것이라 예상할 수 있다. 실제로 입자를 삽입하지 않은 경우와 두 가지 다른 종류의 입자를 삽입했을 경우의 열전도계수를 측정한 결과는 아래 표와 같다.

표 6.1. PAN-SAG 복합 구조 시트 사이에 삽입한 입자들에 따른 열전도계수 측정 값

	Thermal conductivity (W/m-K)
PAN+SAG nanofiber mat	0.0382
PAN+SAG w/ HGM	0.0314
PAN+SAG w/ SAG	0.0387

제작 된 시편의 열전도계수 측정은 transient 방식의 thermal conductivity meter (THB-1, Linseis, Germany)를 이용하여 측정하였다. 측정 된 결과에 따르면, 입자를 삽입하지 않은 경우와 실리카 에어로젤을 추가로 층간 삽입한 경우의 열전도계수는 0.0387W/m-K 정도로 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 유리 중공입자를 함유한 경우는 0.0314W/m-K 으로, 입자를 함유하지 않은 경우에 비해 약 20% 정도의 열전도계수 감소 경향을 보였다. 본 실험에서 사용한 유리 중공입자는 실리카 에어로젤에 비해 약 지름이 5배 정도 크기 때문에, 층간 삽입을 했을 경우 유리 중공입자를 사용한 구조물에서 계층 간격이 더 크다. 따라서 열전도계수 값이 보다 큰 폭으로 감소했을 것이라 예상할 수 있고, 본 실험에서 열전도계수에 중요한 요인은 나노 섬유 시트간의 간격이라는 것을 알 수 있었다.

6.1.5 에어로젤 분율 향상을 위한 동축 노즐 사용

PAN-SAG 혼합 시트 자체의 열전도계수를 추가로 낮추기 위해서는 SAG 입자의 함유량을 증가시켜야 한다. 하지만 기존 방법으로는 필름의 형상과 어느 정도 기계적 강성을 유지하기 위해서는 SAG 입자의 함유량에 제한이 있을 수밖에 없다. 따라서 SAG 입자의 함유량을 높이면서 필름의 형상과 강성을 유지하기 위하여 동축 노즐(Co-axial nozzle)을 사용한 전기방사 공법을 이용하여 필름을 제조하였다.

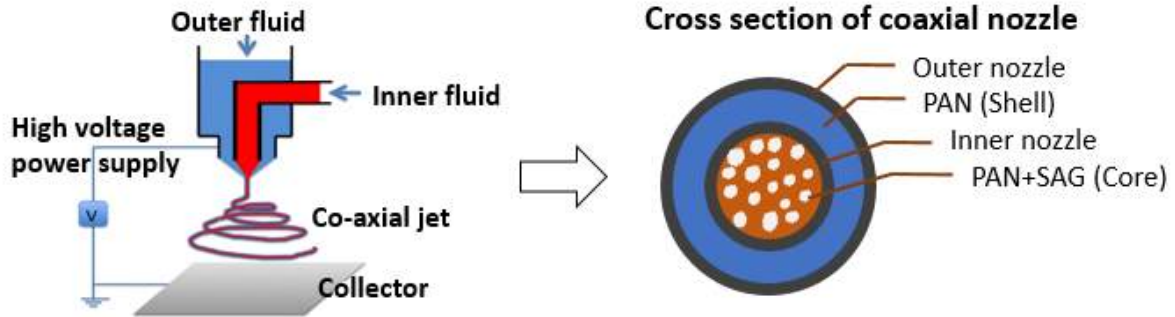


그림 6.1.7. Core-Shell electrospinning 과정 개략도(좌), Co-axial 노즐 단면도(우)

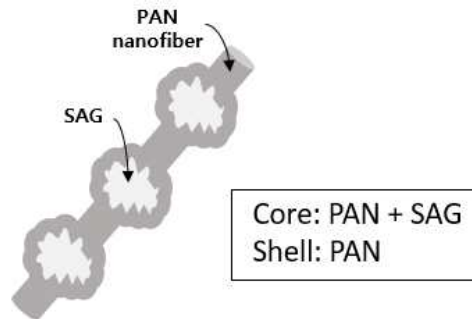


그림 6.1.8. Core-Shell electrospinning 공정을 이용하여 제작된 섬유의 예상 모습

동축 전기방사(Coaxial electrospinning) 공정은 동축 노즐을 이용하여 내부의 삽입된 노즐과 외부 노즐을 통해 각각 용액을 독립적으로 토출시키면서 전기 방사를 수행하는 공법이다. 따라서 두 고분자 용액을 섞지 않고 전기장에 의해 jet이 형성 및 연신되어 코어-셸 (Core-shell) 형태의 나노 섬유를 얻을 수 있게 된다.[3] 이 방법을 이용하여 노즐의 중심부(Core)에는 소량의 PAN 고분자에 SAG 입자를 넣은 용액을 토출하고, 바깥 부분(Shell)에서는 PAN 용액을 토출하여 중심부를 한 번 더 감싸주게 되면, 섬유 내 SAG의 분율을 높이면서도 강성을 유지할 수 있는 구조를 형성할 수 있게 된다.

따라서 기존 사용하던 단일 노즐(single nozzle) 방식과는 다르게 동축 노즐을 사용하여 SAG의 분율을 향상한 시편을 제작하였다. 내부에서 토출되는 용액은 기존의 PAN:SAG의 분율인 2:1에서 1:1로 높은 용액을 제조하여 사용하였고, 외부 토출용액은 DMF 용매에 PAN 수지를 10wt% 녹인 용액을 사용하였다. 짧은 시간에 넓은 면적의 시트를 얻기 위해서 기존에 사용하던 방법과 마찬가지로 drum 형태의 집속기를 사용하였고, 회전속도는 150rpm으로 기존 공정과 같은 조건을 사용하였다.

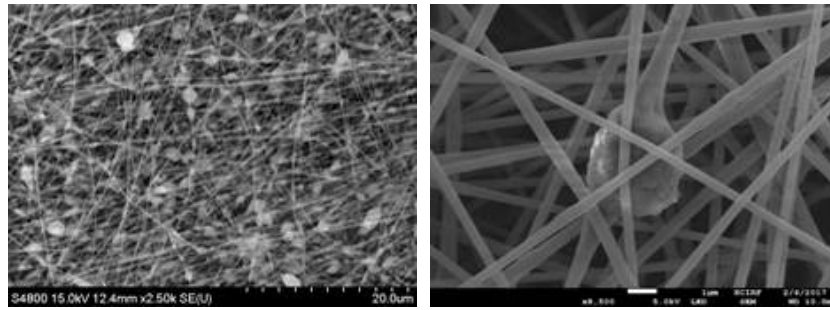


그림 6.1.9. Core-Shell 공법을 이용하여 에어로젤 분율을 높여 제작한 시트의 SEM 이미지

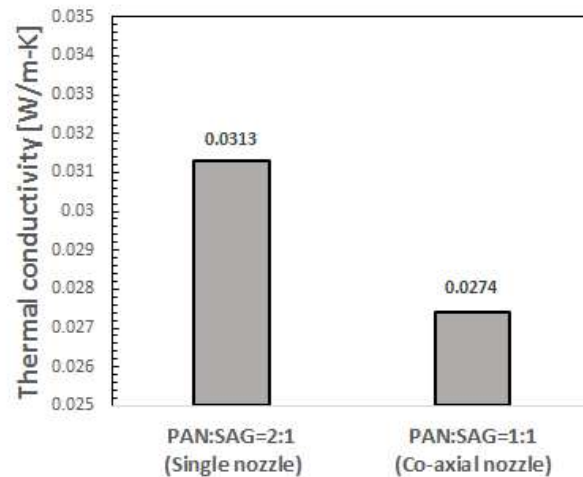


그림 6.1.10. 단일 노즐과 동축 노즐을 사용하여 제작된 시편의 열전도계수 비교

위의 조건을 이용하여 제작된 시편의 구조를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였다. SEM 이미지를 통하여 기존의 시편과는 다르게 SAG 입자의 함유량이 상당히 증가한 것을 확인할 수 있었다. 코어-셸 공법의 효과를 확인해 보기 위하여 단일 섬유를 확대해서 관찰해 본 결과, 입자와 섬유간의 연결 부위가 기존 single nozzle보다 더 두꺼워진 것을 확인할 수 있었다. 이는 외부에서 PAN 용액을 이용하여 한번 더 입자와 섬유를 binding 하였기 때문이라고 예측할 수 있다.

동축 전기방사 공법을 이용하여 에어로젤 분율을 높인 시트를 제작한 후, 단열 효과를 높이기 위해 기존의 방법과 마찬가지로 층간에 입자를 함유한 시편을 제작하였다. 적층한 시트는 기존 시편과 마찬가지로 총 10장이며, 사용한 입자는 유리 중공입자이다. 제작된 시편을 이용하여 열전도계수를 측정한 결과, 0.0274W/m-K으로 기존 단일 노즐의 경우인 0.0313W/m-K에 비해 약 12.5% 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 시트 내부의 입자 양의 증가로 층간 간격을 기존 공법에 비해 추가로 증가하였고, 또한 전체 부피 대비 열전도계수가 낮은 에어로젤의 비율이 늘어났기 때문이라고 예측할 수 있다.

6.2. PLA-SAG 복합 구조 복합 구조 제작

6.2.1. Polylacticacid(PLA)과 전기방사를 이용한 단열재

폴리락틴산(Polylacticacid, PLA)는 대표적인 생분해성 플라스틱으로 젖산(lacticacid)을 중합시킨 열가소성 고분자 중합체이다. 유리 전이 온도는 55-65℃, 녹는점은 170-180℃로 비교적 낮은 온도에서도 가공이 쉽다는 특징이 있다. 주로 사용하는 유기 용매는 디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(Chloroform) 등이 있다. 그리고 열전도 계수가 0.13W/m·K으로 고분자 중합체 중 낮은 편에 속한다. 이런 특성을 바탕으로 전기 방사에 사용하는 바인더의 역할로 PLA를 선택하여 실험을 진행하였다.

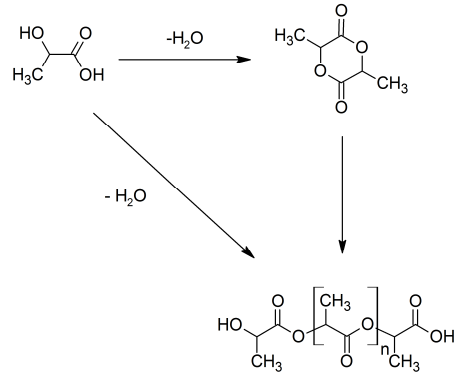


그림 6.2.1. PLA의 중합반응

실험의 경우 섞어서 하나의 혼합물로 진행하는 경우와 따로 혼합시키는 두 가지 방식으로 진행한 것을 확인 할 수 있다. 이 두 방식은 자주 사용되는 방식으로 혼합물로 섞어서 진행할 경우 내부에서 분산이 잘되면서 균등한 비율로 섞여서 고른 내부 분포를 보인다는 장점이 있다. 하지만 혼합물로 섞이게 되는 입자의 크기가 일정 범위를 넘어가게 되면 입자들이 오히려 주사바늘을 막게 되면서 전기 방사를 방해하게 되는 단점이 있다. 반면 따로 혼합을 시키는 경우는 서로 다른 주사기를 사용하게 되면서 농도나 유량을 조절해 비율을 맞출 수 있고 혼합되는 입자의 크기에 상관없이 전기 방사를 진행할 수 있고, 섬유에 입자가 달라붙는 형태로 만들어진다는 특징을 갖게 된다. 하지만 입자의 분산정도가 외부의 영향에 의해 영향을 받게 되면서 고른 분포가 불가능하다는 문제점이 생기게 된다. 이런 각각의 장단점을 비교, 사용하여 실험에 필요한 방식을 적절히 조율 하는 중요하다.

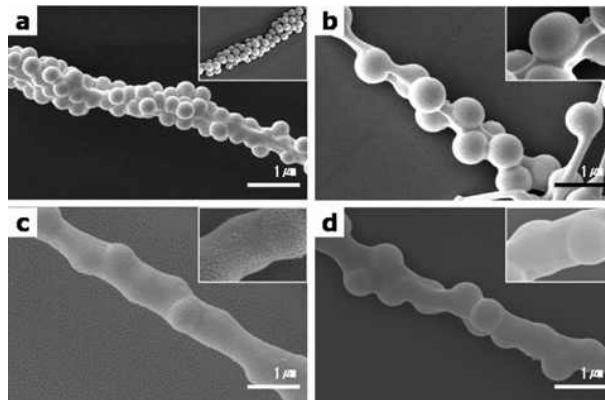


그림 6.2.2. 혼합물을 이용한 전기방사 [5]

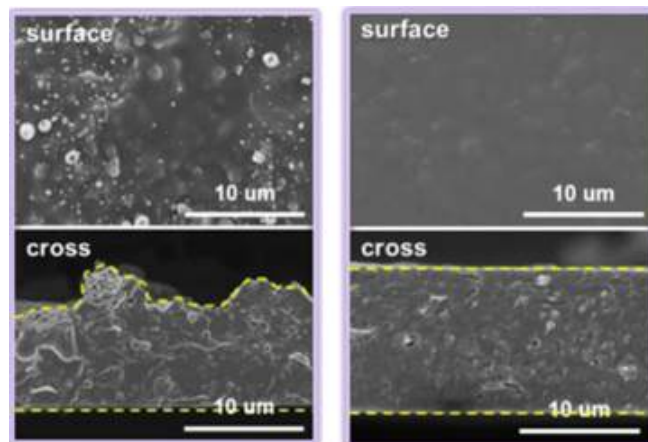


그림 6.2.3. 혼합을 이용한 전기방사 [6]

6.2.2. 실험방법

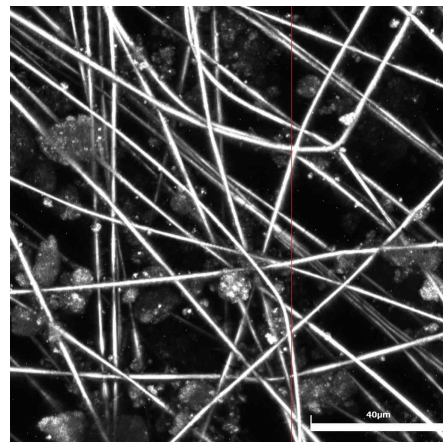
실험은 PLA수지를 디클로로메탄과 NN-디메틸아세트아미드를 10:1로 섞은 용액에 5wt%의 질량비로 섞어 만든 용액에 실리카 에어로겔을 섞어서 전기방사를 진행하였다. 하지만 에어로겔의 비율이 증가하게 되면 에어로겔이 용매를 심하게 흡수하게 되면서 점도가 급격하게 증가하면서 정전분무에 사용하기 어렵게 된다. 따라서 실험은 PLA 용액과 에어로겔의 부피비를 최대 1:1로 섞은 혼합액을 사용하여 진행하였다. 사용한 마이크로 입자는 두 종류로 유리중공입자(HBM)과 실리카 에어로겔(SAG)를 사용하였고, 외부 혼입되는 마이크로 입자의 경우 3ml/min의 비율로 외부에서 혼입을 동시에 진행하였다.

6.2.3. 실험결과

실험의 관측 및 측정을 위해서 일정 두께 이상의 시편이 필요하다. 각 시편은 20장을 겹쳐서 열을 가해 주며 눌러주어 시편을 제작하였고 두께는 5mm 이상을 가지는 것을 확인 하였다. 실험은 18G(I.D=0.8mm)의 바늘을 이용하여 2ml/h, 15kV, 120mm간격으로 전기방사를 진행하였다. 각 시편의 표면은 공초점 현미경(LEXT, Olympus, Japan), FE-SEM을 사용하여 표면 및 내부 형태를 관찰하였고, 열전도계수를 측정을 하였다.

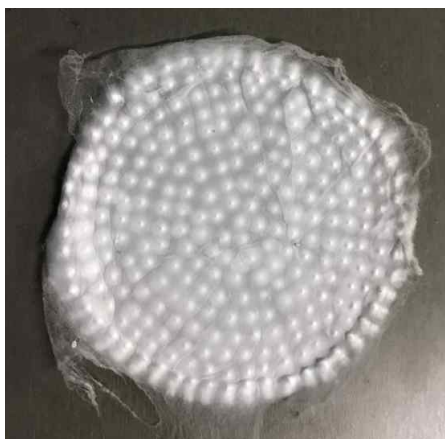


(a)

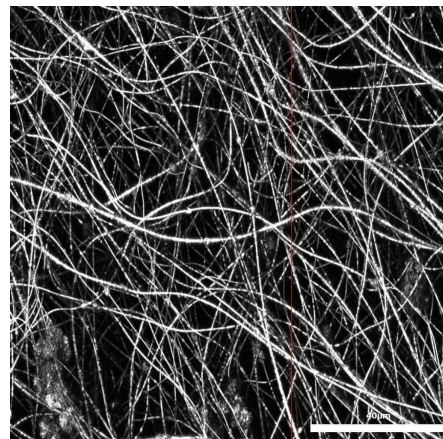


(b)

그림 6.2.4. (a)aerogel 분산을 동시에 진행시켜 만든 PLA 복합소재 (b)공초점 현미경 이미지



(a)



(b)

그림 6.2.5. (a)PLA-aerogel 복합소재 필름 (b)공초점 현미경 이미지

기존의 중공입자를 분산시키는 것과 동일하게 에어로 겔을 분산시킬 경우 전기 방사되는 섬유 사이로 혼입되는 마이크로 입자들이 들어가있는 모습을 관찰할 수 있다. PLA-aerogel 혼합물의 경우 침봉 위로만 용액이 집중되면서 필름을 형성하게 되지만 분산시키는 것과는 달리 섬유사이에 들어가게 되는 예

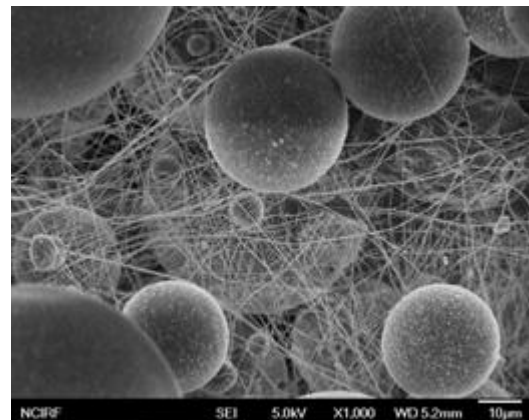
어로젤의 양보다는 섬유내부에 들어가서 내부에 공간을 만들게 되는 비율이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

외부 혼입을 하면서 동시에 섬유 내부에 SAG를 섞어 electro spinning을 한 결과 다음과 같이 섬유의 두께가 혼입이 되지 않은 경우에 비해 훨씬 가늘어지고 섬유 간 간격이 매우 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 섬유가 단순히 가늘어졌을 뿐 아니라 섬유 내부에 SAG가 들어간 일부분의 두께만 급격하게 증가해 있는 것을 볼 수 있다.

이렇게 만들어진 시편의 밀도를 비교해 보면 첨가재료가 많아질수록 밀도가 급격하게 감소하는 모습을 보이면서 가장 밀도가 낮은 SAG 혼입 PLA-SAG 혼합물 섬유의 경우 37.47kg/m^3 으로 순수한 PLA 섬유의 경우보다 약 1/4정도이다. 열전도계수를 비교해 보면 PLA만으로 만들어진 경우 0.04W/mK 의 값을 가졌고 SAG를 섞은 경우도 비슷하게 나오는 모습을 보였다. 하지만 마이크로 입자를 넣게 되면서 각각HGM과 SAG를 넣은 경우 열전도계수가 0.031W/mK 과 0.022W/mK 정도로 감소되는 것을 확인할 수 있다. 마이크로 입자를 넣은 두 개의 시편의 경우 열전도계수가 크게 차이가 나는 원인으로는 둘다 동일하게 섬유사이의 간격을 넓히고 섬유의 두께를 가늘게 하면서 전체적인 열전도계수를 낮추는데 영향을 미치지만 결정적으로 사용된 두 마이크로 입자의 차이, HGM과 SAG의 열전도계수 차이로 인해 생기는 것으로 보일 뿐만 아니라 내부에서 HGM 입자간의 접촉으로 인해 유리벽면이 새로운 에너지 통로로서의 역할을 하게 되어 공기층 확보를 통해 생긴 단열 효과를 저감시키는 것으로 보인다.



(a)

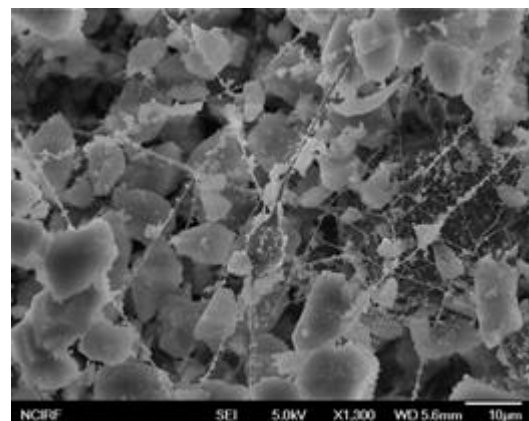


(b)

그림 6.2.6. PLA-SAG/HGM 외부 혼입 구조

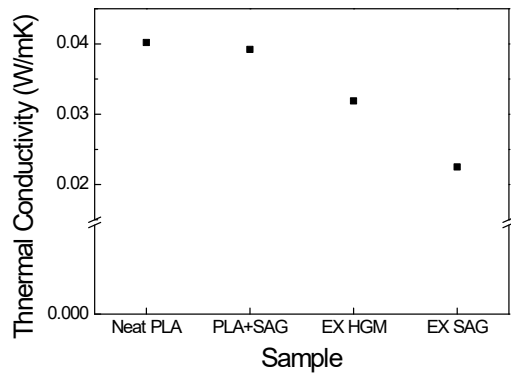


(a)

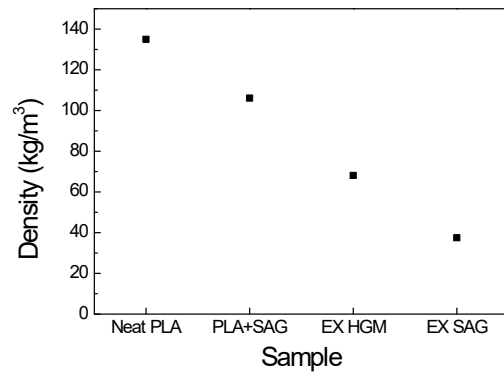


(b)

그림 6.2.7. PLA-SAG/SAG 외부 혼입 구조



(a)



(b)

그림 6.2.8. PLA 소재 시편의 (a)열전도계수와 (b)밀도

전기 방사의 경우 산업용 전기를 사용한다는 가정 하에 소모되는 비용을 계산한다면 기본 요금 5550원에 두께 5mm 시편 하나 제작하는데 걸리는 시간 12시간 당 710.4원이 추가 된다. 여기에 같이 사용되는 SAG 36ml의 가격 864원을 합산하여 계산하면 0.022W/m·K의 지름 60mm에 두께 5mm 단열 소재를 제작하는데 있어 7124원의 가격이 나오게 되고 이는 5mm 두께 기준으로 2.52원/mm²의 면적당 가격이 나오게 된다. 실제 공정에 적용할 경우 경우 대 면적으로 전기방사를 빠른 시간 내에 할 수 있기 때문에 실험에서 만들어진 면적당 가격에 비해 더 저렴한 가격으로 전기를 사용할 수 있다.

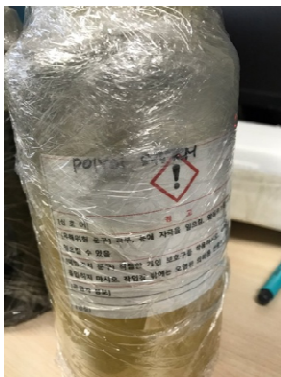
7. 폴리우레탄-나노입자강화 폼 제조

7.1 폴리우레탄 폼 제작

폴리우레탄 폼은 건축용 단열재로 널리 사용되는 재료이며 일반적으로 다른 열가소성, 열경화성 폼과 비교하여 순수한 단열 성능을 나타낸다. 전체 부피의 약 95%가 발포 기체로 이루어져있기 때문에 폼 재료를 관통하는 열전달은 셀 내부 기체의 전도 및 대류가 가장 큰 부분을 차지한다. 한편, 셀 벽의 열전도계수 및 내부 기체에 대한 내투과도 또한 폼 재료의 단열 성능과 내구성에 중요한 역할을 차지한다.

7.1.1. 폴리우레탄 폼 제조 실험 재료 및 장비

건축용 단열재 시장에 적용되는 폴리우레탄 폼을 제조하여 물성 측정을 수행해보기 위해, 기성 폴리우레탄 폼의 원재료를 구매하였다. 폴리우레탄 폼의 원재료인 polyol과 MDI를 동성화인텍에서 구매하였으며, polyol에는 HFC 발포제, 계면활성제, 촉매 등이 기 혼합된 형태로 제공되었다. 폴리우레탄 원료액 혼합에는 임펠러 타입 교반기를 사용하였다.



Polyol



MDI



**Stirrer
(impeller type)**

그림 7.1 폴리우레탄 폼 제조를 위한 원재료 및 장비 사진

7.1.2. 폴리우레탄 폼 제조 공정

상기 원료액을 혼합하여 컵포밍(cup foaming) 공정을 실시하였다. polyol과 MDI 원료액의 무게비는 100:135가 되도록 비커에 담았다. 원료액을 혼합하기 위해 임펠러를 사용하였으며 임펠러 회전 속도는 3,000 rpm, 혼합 시간은 15초로 고정하였다. 혼합 이후 컵에 옮겨 담아 발포 과정을 진행하였다. 폴리우레탄 폼이 경화되는 환경은 상온(약 25℃), 상압으로 유지하였으며, 발포 제조된 폼을 하루 동안 경화시켜 공정을 완료하였다.

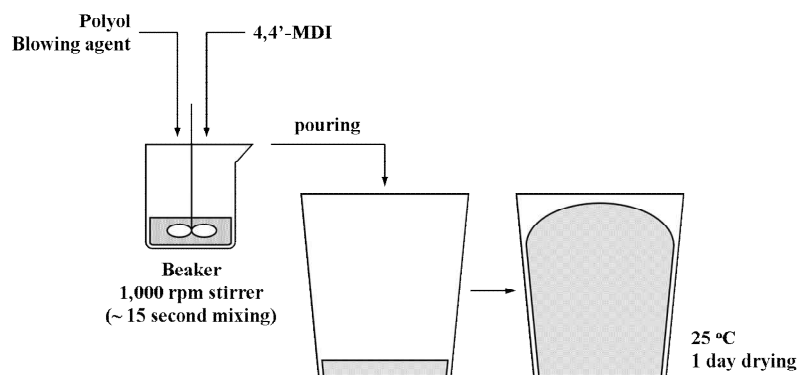


그림 7.2 폴리우레탄 폼 컵포밍 공정

경화가 완료된 폴리우레탄 폼은 원료 혼합액 부피 대비 약 14배의 용적을 차지하는 것으로 측정되었다. 이를 통해 제조된 폼의 공극률을 추정해보면 약 93%의 기체 부피를 가지고 있는 것으로 계산되었다.

7.2 마이크로 중공입자-폴리우레탄 혼성폼

먼저 폼 용액에 마이크로 중공입자를 혼합하여 폼을 제조하는 컵포밍 실험을 진행하였다. 이를 통해 폼 내부 격벽의 두께와 비교하여 훨씬 큰 크기를 갖는 고체상의 강화입자가 폴리우레탄 폼 내부에 투입되었을 때의 열전도도 및 내부 구조의 변화를 연구하고자 하였다. 순수 폴리우레탄 폼의 제조 공정 중 혼합 공정 중에 K1 마이크로 중공입자(3M, USA)를 첨가하여 발포 공정을 수행하였다.

7.2.1. 열전도도 측정

폴리우레탄과 마이크로 유리중공입자의 혼성폼의 열전도도를 측정하였으며 이를 순수한 폴리우레탄 폼의 경우와 비교해 보았다. 열전도도 측정을 위해 Linseis 사의 THB-1 열전도도 계측 장비를 이용하였다. 순수 폴리우레탄 폼의 열전도도는 $0.027 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 으로 측정되었는데, 마이크로 중공입자가 혼합된 폼의 열전도계수는 입자의 부피 분율을 30, 40, 50, 60, 70 vol.%로 하여 제작된 시편 모두 기존 폼의 열전도계수와 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 큰 스케일을 갖는 마이크로 중공 입자가 셀 벽을 이루는 폴리머의 점도 또는 경화 반응에 미치는 영향은 미미하기 때문으로 해석된다.

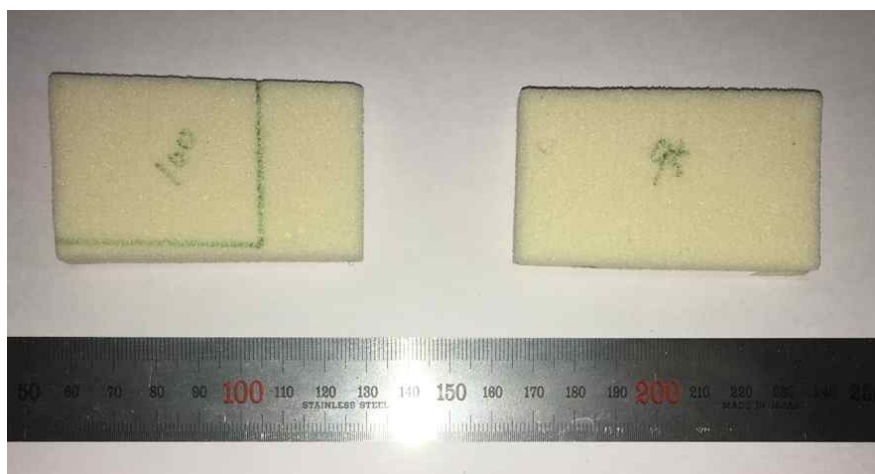


그림 7.3 열전도도 측정을 위해 절단한 폼 시편의 사진

7.2.2. 폼 내부 구조 형상 관찰

제조된 폴리우레탄 폼의 내부구조를 SEM 장비로 관찰하였다. 폼의 셀 직경은 약 $200\text{--}300 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 중공입자가 밀집된 지역에서는 셀이 육방밀집구조를 형성하지 못한 것을 관찰하였다. 이는 마이크로 입자의 직경($40 \mu\text{m}$)이 수 백 nm 스케일을 갖는 셀 벽의 두께와 비교하여 매우 크기 때문에 발포과정에서 셀 형성을 방해하여 셀의 형태가 변화된 것으로 해석된다. 그러나 셀의 형태만 변화되었을 뿐 마이크로 스케일의 입자는 셀의 성장 속도나 셀 벽의 경화도 및 강도를 변화시키는 것은 아니므로, 폼 전체의 열전도계수에는 거의 변화가 없는 것이라 생각된다.

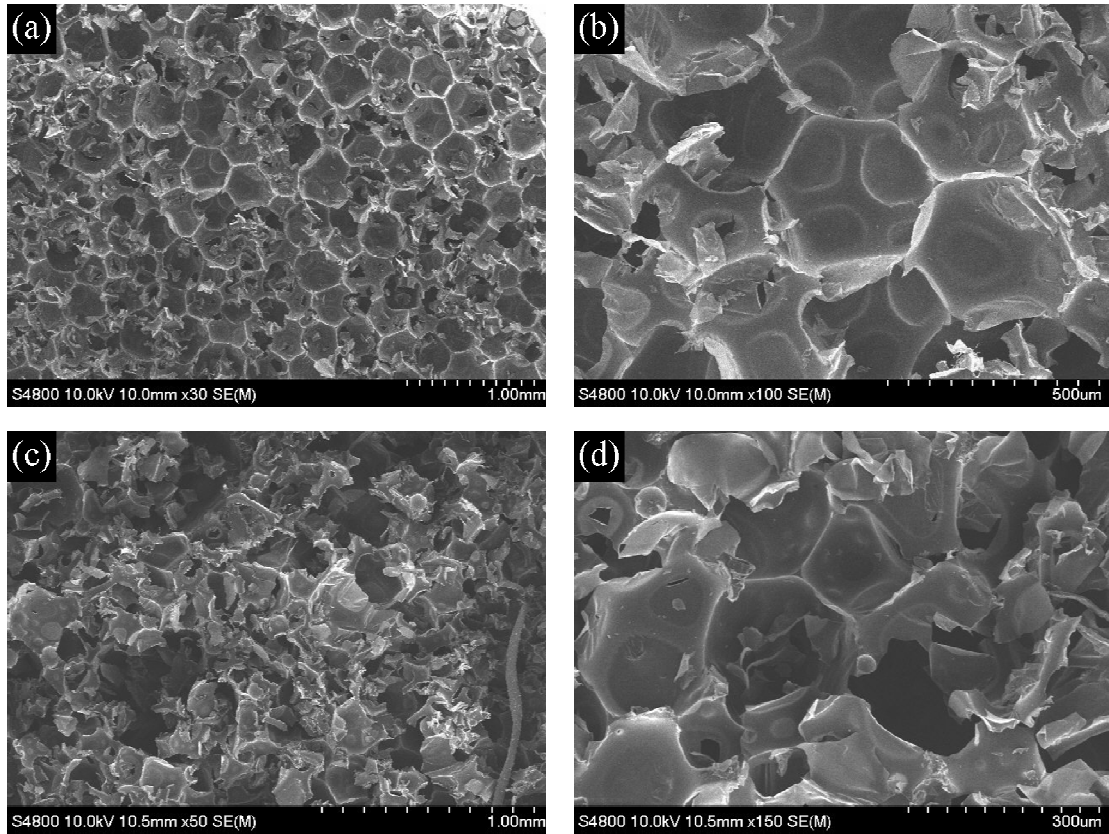


그림 7.4 폴리우레탄 폼의 SEM 관찰 사진 (a) PUF pristine 파단면(x30) (b) PUF pristine 파단면(x100) (c) PUF-HGM 7 vol.% 파단면(x50) (d) PUF-HGM 7 vol.% 파단면(x150)

7.3.3. 중공 실리카 나노 구체-폴리우레탄 혼성폼

폴리우레탄 폼 셀 벽의 두께는 수 백 nm 이상의 스케일을 가지므로, 100nm 이하의 스케일을 가지는 중공 실리카 나노 구체(HSNS)를 셀 벽 내부에 포함함으로써, 열전도계수가 높은 폴리우레탄 셀 벽을 통한 열전달 루트에서의 단열 및 기계적 성능을 향상시키고, 폼 재료 전체의 열전도계수 감소 혹은 기계적 물성의 향상을 유도하는 연구를 구상하였다. 공동 연구 기관인 뉴욕주립대(SUNY)에서 제작된 HSNS를 제공받아, 기존의 폴리우레탄 폼에 적용하는 연구를 수행하였다.

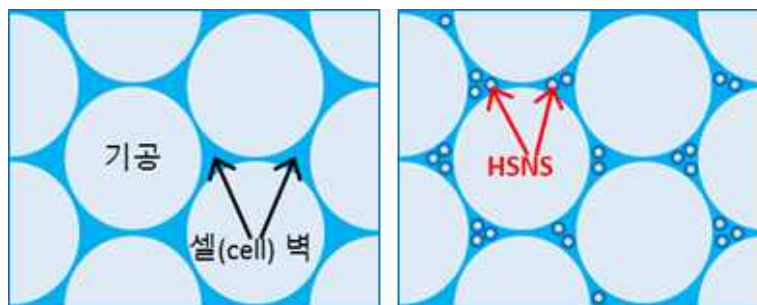


그림 7.5 중공 실리카 나노 구체-폴리우레탄 폼 모식도

먼저, 각종 첨가물을 포함한 폴리올 레진에 solution method를 통하여 HSNS를 분산시키는 공정을 수행하였다. DI water에 분산된 형태로 제공 받은 HSNS를 폴리올 레진에 혼합하고 DI water를 추가하여 점도가 높은 폴리올 레진을 희석시킨 후 초음파 분산(ultrasonication) 장비를 이용하여 2s/2s 펄스로 2 시간 분산처리 하였다. 이후 용매로 첨가한 DI water를 대류 오븐에서 80°C 모두 증발시킨 후, 공정에서 함께 증발된 HFC 발포제와 DI water를 다시 혼합해 주었다.

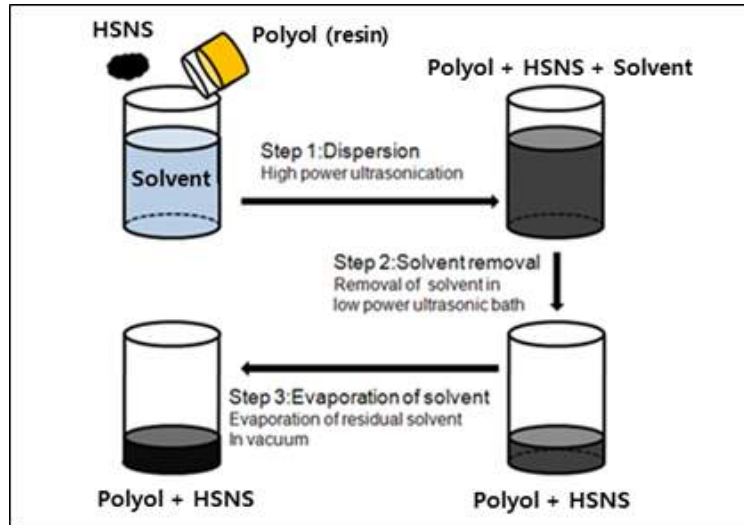


그림 7.6 폴리올 레진 내 HSNS 입자 분산 공정

이소시아네이트(Isocyanate) 그룹을 가지는 MDI(Methylene diphenyl diisocyanate) 경화제와 준비된 폴리올/HSNS 혼합물과 임펠러를 이용하여 3000rpm의 속도로 교반하여 발포 공정을 수행하였다. 발포된 폴리우레탄 폼 재료는 동성 화인텍에서 제공받는 원료액을 그대로 혼합하였을 때에 비해 발포 속도와 최종 부피가 현저히 감소하였다. 이는 나노 스케일을 가지는 HSNS가 레진의 점도를 상승시켜 발포 속도를 억제하였고, 경화(가교) 반응을 방해하는 요인으로도 작용하면서 발열 반응에 의한 발포 가스의 기화 및 팽창이 적절하게 유도되지 못한 점 또한 발포를 억제하는 요인으로 작용했다. 경화 속도의 감소는 발포 이후 셀 벽의 강도가 충분히 확보되지 못하여 셀의 붕괴로 이어지고 성형품이 수축하는 현상도 나타났다. SEM으로 관찰하였을 때, HSNS가 포함되기 전의 셀 벽의 가장 얇은 부분 기준으로 두께가 수백 nm 스케일에 걸쳐 형성되었으나, HSNS가 포함된 경우 동일한 위치에서의 셀 벽의 두께가 수 μm 스케일에 걸쳐 나타났다. 셀 벽의 두께가 두꺼워진 것은 총 발포 부피의 감소를 의미하며, 또한 셀 벽을 통한 열전달이 증가하게 된 것을 알 수 있다. HSNS를 혼합하여 성형된 폴리우레탄 폼의 열전달계수는 기존 재료($0.022 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)에 비해 현저히 증가한 $0.03\sim 0.04 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 의 범위에서 측정되었다.

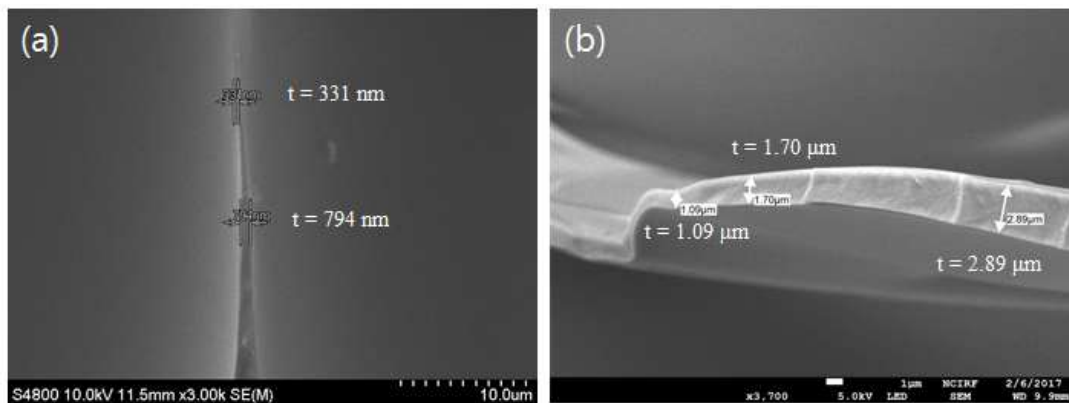


그림 7.7 나노 스케일의 입자 첨가 전, 후 폴리우레탄 폼 셀 벽 두께 (a) PUF pristine 폼 내부 셀 벽 두께 (b) PUF + HSNS(혼성품 내부 셀 wt%)

발포 공정을 개선하기 위해, 먼저 동성 화인텍에서 제공된 polyol에 포함된 첨가물 중 HSNS 입자를 혼합하는 공정(초음파 분산 및 용매 증발)에서 제거되었을 가능성이 있는 물질에 대해 재검토하였고, 촉매가 80°C 대류 오븐 내에서 증발되었을 것으로 예상하고 다시 혼합하는 시도를 하였다. 업체에서는 촉매의 정보조차 제공하는 것을 거절하여, 대표적인 amine 계열 폴리우레탄 폼 촉매인 Dabco 33-LV를 선정하여 polyol 질량 대비 $0.3 \text{ wt\%}$ 비율로 첨가하였다.

촉매를 혼합하고 동일한 공정으로 발포를 진행하였을 때, 폴리올과 MDI의 경화속도가 급격히 향상되어

발열 반응에 의한 발포 가스의 기화 및 팽창도 활발해졌으며 결과적으로 기존과 유사한 수준으로 발포 정도가 향상되는 것이 관찰되었다. 그러나 경화 속도는 크게 향상되었지만 최종 경화도는 여전히 HSNS 입자의 방해 기작에 의해 크게 저하된 상태였고, 발포된 성형품의 부피 수축이 매우 크게 발생하였다. 문헌 조사를 통해, polyol의 원재료에 해당하는 에틸렌 글리콜(ethylen glycol)의 첨가는 stiff chain 요소의 증가를 통한 가교 밀도의 증가와 경화도 향상 효과를 낸다는 점을 알 수 있었고, HSNS 첨가를 통해 감소된 가교 밀도 및 경화도 향상을 유도해 보았다. 촉매의 첨가 없이 에틸렌 글리콜만 5 wt% 농도로 첨가하였을 때, 발포 속도는 여전히 감소된 상태였으나 최종 발포 부피 및 경화도는 현저히 상승하였다. 그러나 경화 속도가 감소된 상황에서는 발포 가스의 기화 및 팽창을 원활히 유도할 수 없으므로 최종 발포 부피는 여전히 크게 감소되어 있었다. 결과적으로 촉매(0.3 wt%, 폴리올 질량 대비)와 에틸렌 글리콜(5 wt%, 폴리우레탄 폼 전체 질량 대비)의 조합으로 HSNS가 분산된 polyol의 발포도를 기존 폼 재료 이상으로 향상시킬 수 있었다. 첨가물에 의한 열전도계수 변화 요인을 상쇄하기 위해, HSNS를 넣지 않는 polyol에 대해서도 증발 및 재혼합 공정을 동일하게 적용하여 대조군으로 설정하였다.

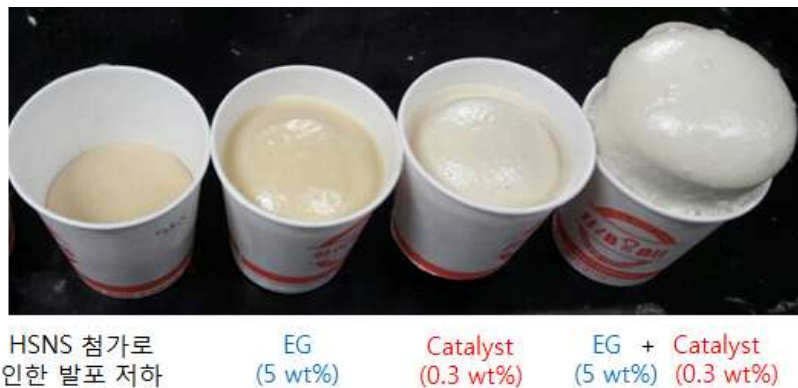


그림 7.8 에틸렌 글리콜과 촉매 첨가를 통한 폴리우레탄/HSNS 발포 조건 최적화

개선된 새 공정을 적용하여 성형된 HSNS/폴리우레탄 폼 재료를 SEM 사진으로 관찰하였다. 셀 벽의 파단면에서 HSNS가 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 입자 첨가로 인해 증가했던 셀 벽의 두께 역시 기존 수준(수 백 nm 스케일)로 감소되었음을 확인하였다.

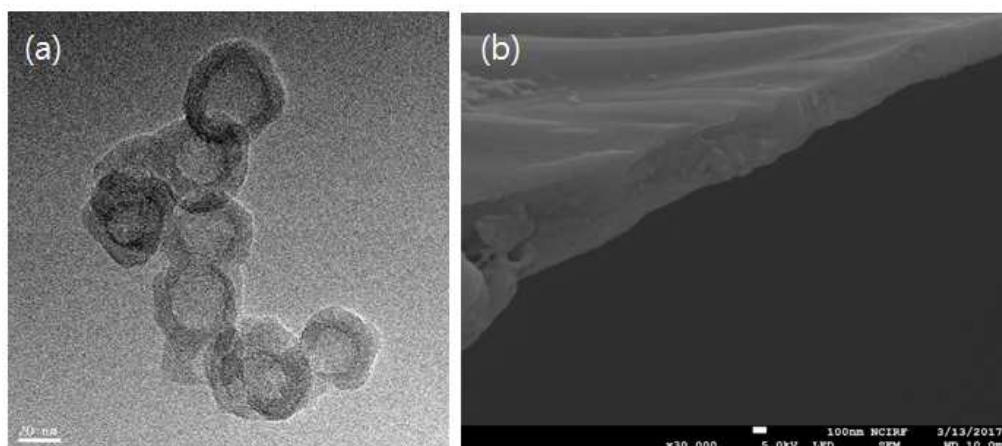


그림 7.9 폴리우레탄 폼 셀 벽 내부에 HSNS 입자 첨가 (a) HSNS TEM 사진 (b) 셀 벽 파단면에서 관찰된 HSNS 입자들의 분포

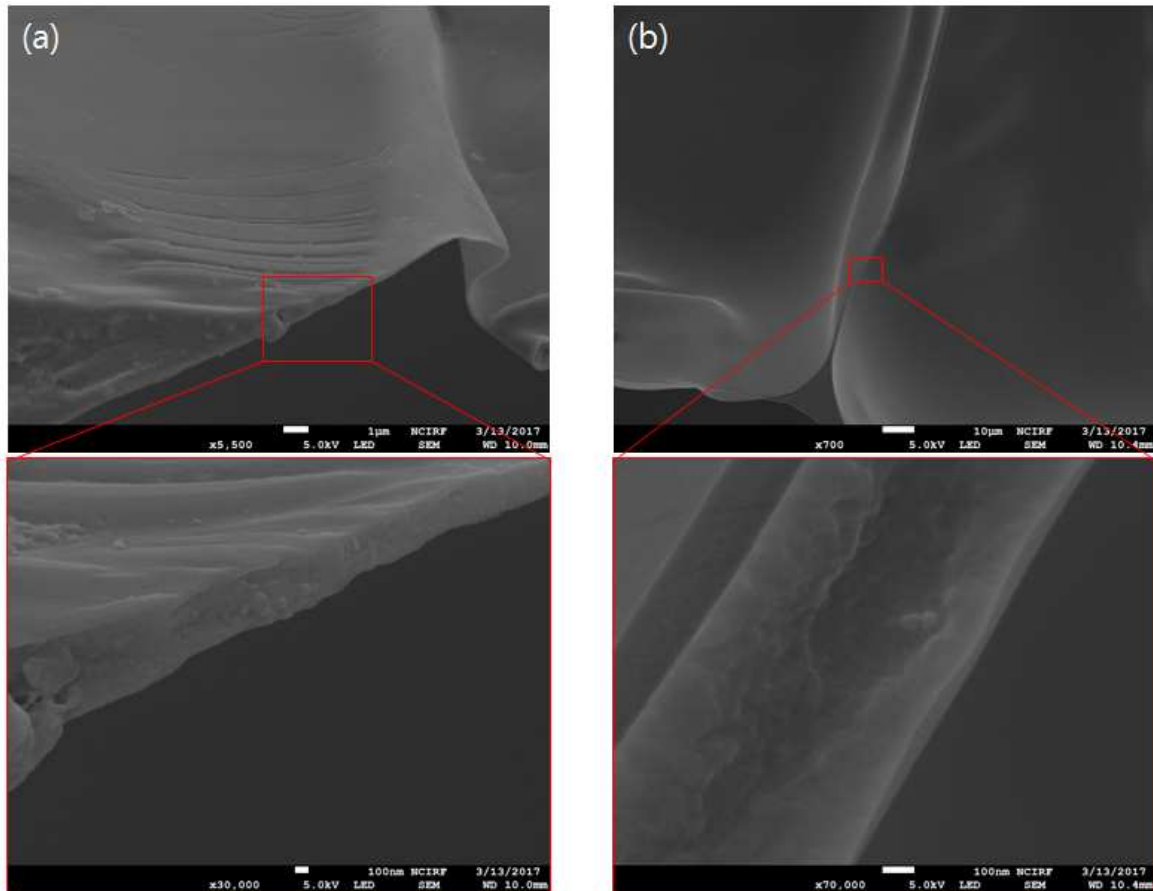


그림 7.10 에틸렌 글리콜과 촉매를 첨가한 폴리우레탄/HSNS 혼성품 셀 벽 두께 (a) PUF pristine (b) PUF+ HSNS(0.6 wt%)

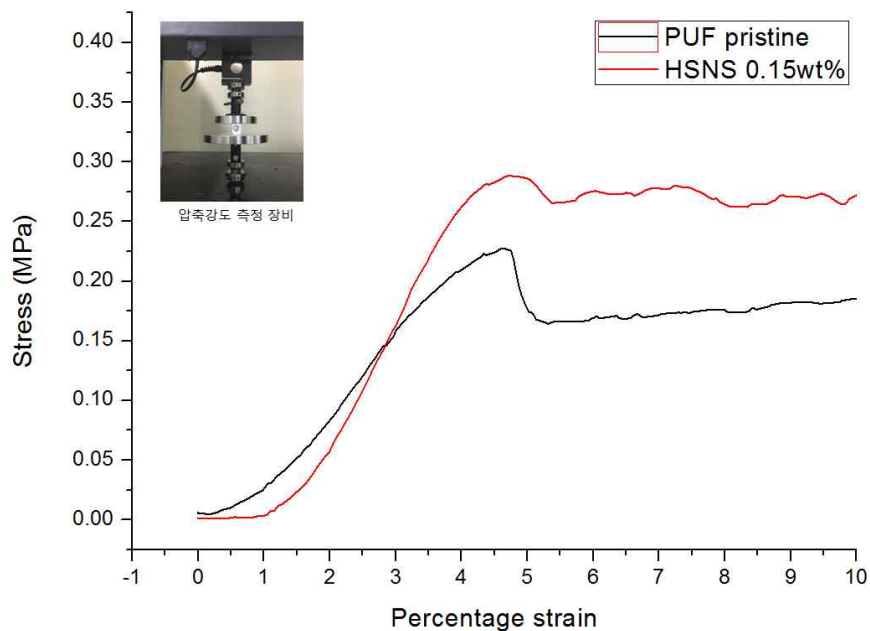


그림 7.11 PUF pristine, PUF+HSNS 시편에 대한 압축강도 측정 결과

HSNS 입자의 유, 무에 따른 폴리우레탄 폼의 압축강도를 측정, 비교하여 그림 7.11에 나타내었다. 각각의 압축강도 측정은 ASTM D695 규격에 맞춰 시편을 준비한 후 UTM(Universal Test Machine)으로 진행하였으며, 측정된 결과 HSNS입자를 첨가한 폴리우레탄 폼(0.2885 MPa)이 순수 폴리우레탄 폼(0.2414 MPa)보다 향상된 압축강도를 보였다. 폴리우레탄 폼은 통상 95% 내외의 공극률을 갖는 소재이므로 취약한 기계적 물성을 갖게 되는데 HSNS 입자가 셀 벽을 구성하는 폴리우레탄의 물성을 향상

시켜 전체적인 폼 재료의 물성이 결과를 도출하였다고 설명할 수 있다. 게다가 입자 첨가로 인한 경화 반응 방해 요인이 있음에도 불구하고 동일한 공정을 거쳐 성형된 순수 폴리우레탄 폼에 비해서도 더 높은 압축강도를 보인 것은, 실제로 HSNS의 강화 효과는 측정된 차이 이상일 것으로 예상할 수 있다.

HSNS 입자를

폴리우레탄폼의 열전도계수를 결정짓는 요인 중 가장 중요한 변수 중 하나는 폴리우레탄폼 셀의 크기 및 균일도이다. HSNS 입자를 첨가하면 셀 크기가 커지고 균일성이 나빠지는 것을 관찰할 수 있었고, 기존 연구에서도 동일한 결과를 찾아볼 수 있었다. 따라서 열전도계수의 상승이 예상된다. 그러나 그림 7.12과 같이, HSNS 입자를 첨가한 폴리우레탄 폼의 경우에도 열전도계수는 크게 상승하지 않고 유지되는 결과를 나타내었다. 측정된 열전도계수 값은 HSNS 첨가량이 각각 0wt%, 0.15wt%, 0.6wt% 일 때, 각각 0.0200W/m.K, 0.0203W/m.K, 0.0210W/m.K으로 측정되었다. 이는 HSNS가 가지는 나노 기공 내부의 Knudsen effect로 인한 셀 벽의 열전도계수 감소로 인한 결과라고 예상할 수 있다. 이는 중공 입자가 아닌 유사한 사이즈의 입자를 첨가하고 폴리우레탄 폼을 성형한 재료의 열전달계수와 비교를 통해 명확히 규명할 수 있을 것으로 생각된다.

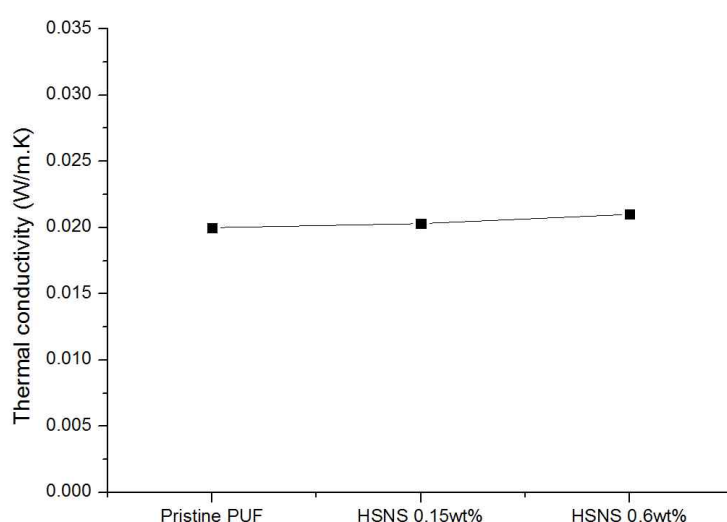


그림 7.12 HSNS 첨가 시 폴리우레탄 폼의 열전도계수 변화

또한 나노 입자가 폴리머 재료의 기체 내투과도를 향상시킬 수 있다는 문헌 조사 결과에 착안하여, HSNS 입자의 첨가가 셀 벽의 발포 가스 투과도를 떨어뜨리고, 발포 가스 손실로 인한 폴리우레탄 폼 열전도계수 상승 현상을 저하시킬 수 있다는 예상으로 에이징 현상을 측정하였다. HSNS를 1.2 wt% 첨가한 폴리우레탄 폼의 경우, 초기 열전도계수는 순수 폴리우레탄 폼에 비해 높았으나, 8일 후 열전도계수 변화량은 크게 감소한 것으로 나타났다. HSNS 입자의 첨가가 폴리우레탄의 경화도를 낮추는 영향까지 고려했을 때, 실제 HSNS의 기체 내투과성 향상 효과는 측정된 수치 이상일 것으로 예상된다.

표 7.1 HSNS 첨가를 통한 폴리우레탄 폼 셀 벽의 기체 내투과성 향상 효과

	No HSNS	HSNS 1.2 wt%
8일 후 열전도계수 변화량 (W/m·K)	0.0025	0.0018

한편, 본 연구에서 열전도계수 측정은 Linseis 사의 장비(model: THB-1)를 사용하여 수행하였다. 이 장비는 transient hot bridge method에 따라 측정하는 장비이며, 자체 calibration을 통해 0.020 W/m·K 이상의 범위에서 신뢰할만한 측정값을 제공하는 것으로 알려져 있다. 보다 정확한 검증을 위해 가장 정밀도가 높은 정상상태 열전도계수 측정법(평판 열류계법, ASTM C518)을 적용한 장비(F200, TA instruments)와의 상관관계를 확인하여 더 정밀한 보정을 수행하였다.

난연성은 UL94 중 Horizontal burning Foamed Material test 방식으로 한국건설생활환경시험연구원에 시험을 의뢰하였다. 시험 결과 순수한 폼의 경우 난연능력이 HF-1로 매우 높은 난연능력을 보이는 것이 확인 되었고 K1 입자를 넣은 PU foam의 경우또한 마찬가지로 HF-1으로 매우 좋은 난연 성능을 보였다. 이런 결과로부터 K1이 PU foam의 난연 성능에 영향을 미치지 않는다는 것을 확인 할 수 있다. 폼의 경우 실제 판매되고 있는 단열 PU foam의 가격의 경우 현재 판매되고 있는 PU foam의 가격에 비해 시판되는 K1 중공 입자를 넣어 마이크로 스케일에서 성능 향상을 꾀하며 시편을 제작할 경우 현재 판매되고 있는 PU foam 판재의 면적, 두께(1220*2400*5mm³)기준으로 약 0.04원 정도의 가격이 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 크게 차이나지 않는 가격에 비해 압축 강도 시험의 결과와 1주일간의 단열성능 비교 시험을 보면 알 수 있듯이 중공입자와 나노 입자의 추가를 통해 얻을 수 있는 장점이 기존 PU foam에 비해 더 좋은 성능을 가지는 것을 확인 할 수 있을뿐더러 이는 이후 유지비용 측면에서 장기적인 이익을 볼 수 있음을 알 수 있다.

8. 멀티스케일 폴리머 포밍

8.1 서론

열가소성 발포체는 가벼운 동시에 우수한 기계적, 열적 특성 (충격 흡수성, 우수한 방열 및 방음 성능)을 가지고 있다고 알려져 있다. 따라서 열가소성 발포체는 단열재, 충전재, 방음재 등의 다양한 용도로 사용될 수 있다 [1]. 열가소성 발포체의 이러한 물리적 특성은 열가소성 고분자의 성질 뿐만 아니라 발포체의 셀 구조에 영향을 받는다. 고분자 물질의 단위 체적 당 셀의 개수가 증가함에 따라 열기계적 특성은 향상될 수 있다 [2-4]. 따라서 최근의 많은 연구들은 셀 구조의 정교한 제어와 고상 나노 발포체 제조 방법에 초점을 맞추고 있다.

본 연구에서는 셀 평균 크기 및 구조에 대한 수축 온도 (T_{sat})와 발포 온도 (T_f)의 영향을 액체 및 초임계 이산화탄소를 발포제로 이용하여 탐구하고자 하였다. 먼저, ABS 공중합체 내의 이산화탄소 수축량 및 확산 계수를 추정하기 위해 10 MPa의 고정된 압력과 다양한 온도에서 수축 속도를 측정하였다. 이러한 열역학 및 속도론적 데이터에 근거하여 발포 실험을 수행하였으며 이러한 발포 수행의 결과 얻은 마이크로 및 나노 발포체의 구조적 특성을 실험 변수와의 연관성을 탐구하였다.

8.2 실험 및 장치

8.2.1 실험 물질

ABS 펠렛 (HF 380)은 LG 화학에서 구매하였다. 발포 특성을 연구하기 위하여 구입한 펠렛을 가열 시편 제작기 (Heat press machine, Ocean Science)에서 210°C로 가열하고 두께 1mm, 직경 50 mm인 디스크 형태로 제작하였다. 이산화탄소 (99.99%)는 협신가스상사에서 구입하였다.

8.2.2 수축 속도 측정

수축 속도는 10 MPa의 압력에서 $-20^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 측정되었다. 무게 측정법을 이용하여 이산화탄소 수축량을 측정하였으며 그 과정은 다음과 같다. 먼저 수축하기 전 ABS 디스크의 무게를 정밀 저울 (EPG 214, Ohaus)에서 측정하였다. 무게가 측정된 ABS 디스크를 고압 용기에 집어넣었다. 고압 용기는 항온조에 담겨 있어 수축 온도 조절이 용이하게끔 만들어져 있었다. 온도가 안정화된 후 고압 플런저 펌프를 이용하여 수축 압력에 도달하도록 이산화탄소를 주입하였다. 이후 시편을 수축 시간에 따라 주기적으로 꺼내 무게를 측정함으로써 시간에 따른 수축량을 측정하였다. 무게 측정은 무게의 변화가 유의미할만큼 증가하지 않을 때까지 진행되었다.

8.2.3 ABS 플라스틱의 발포

발포 실험은 다음과 같은 순서로 진행되었다. 먼저 수축 속도 측정 방법과 같은 방식으로 이산화탄소를 ABS에 수축시켰다. 이 때 평형 시간 (t_{sat})은 수축 속도론에 근거하여 정하였다. 고압 용기를 천천히 감압한 뒤 샘플을 용기에서 꺼내어 주어진 발포 온도 (T_f)에서 3분 동안 물에 담갔다. 3분 후 이 샘플을 꺼내 1분 동안 -20°C 의 에탄올 수용액에 담가 고분자를 안정화시켰다. 1분 후 샘플을 꺼내 겉에 묻은 에탄올 수용액을 닦아낸 뒤 60°C 오븐에서 잔존 에탄올 수용액을 제거하였다. 이러한 과정을 거쳐 다양한 발포 및 수축 온도에서의 고상 ABS 발포체 제조를 수행하였으며 그 조건은 표 1에 정리된 바와 같다.

표 8.1. 고상 ABS 발포체 제조를 위한 실험 조건들

Run	T_{sat} , °C	P , MPa	T_f , °C	t_{sat} , hr	d_{cell} , nm	N_{nuc} , $\times 10^{12} cm^{-3}$	ρ_b , g/cm ³
1	-20	10	20	16	594.90	2.00	0.79
2	-20	10	40	16	683.74	2.60	0.72
3	-20	10	60	16	724.07	3.69	0.47
4	-20	10	80	16	750.71	9.87	0.36
5	0	10	20	6	661.24	1.76	0.79
6	0	10	40	6	671.29	2.03	0.61
7	0	10	60	6	704.64	3.31	0.52
8	0	10	80	6	686.04	5.39	0.44
9	20	10	20	4	773.27	1.16	0.94
10	20	10	40	4	645.92	1.54	0.79
11	20	10	60	4	789.62	2.62	0.58
12	20	10	80	4	698.91	3.43	0.56
13	40	10	20	3	1016.1	1.12	0.78
14	40	10	40	3	1100.2	1.26	0.65
15	40	10	60	3	798.31	1.88	0.54
16	40	10	80	3	1270.3	2.40	0.36

실험 변수들의 영향을 확인하기 위하여 수착 온도 (T_{sat})와 발포 온도 (T_f)를 조절하였으며 그 온도 범위는 $T_{sat} = -20^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$, $T_f = 20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ 와 같았다.

8.2.4 발포체의 특성 분석

건조된 ABS 발포체는 액체 질소에 2분 동안 담그고 칼날을 이용하여 잘랐다. 잘린 ABS 디스크의 단면은 전계 방출 주사 전자 현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 관찰하였다. 이렇게 얻은 SEM 이미지에서 셀 구조 및 셀 밀도 정보를 얻기 위해 이미지 분석을 수행하였다. 이미지 분석에는 Java 기반 이미지 분석 툴인 ImageJ (NIH) [20] 패키지 라이브러리를 이용하였다. 평균 셀 직경을 구하기 위해 각 조건 당 적어도 500 개 이상의 셀 단면적을 측정하였다. 측정된 단면적을 원형으로 가정하고 $d_{cell} = \sqrt{4A_{cell}/\pi}$ 의 공식을 이용하여 직경을 계산하였다. 여기서 A_{cell} 은 단면적을, d_{cell} 은 지름을 의미한다. 이렇게 셀 크기 및 그 분포를 얻은 뒤 이를 로그 정규 분포에 적합하여 수 평균 지름을 얻을 수 있었다. 닫힌 셀의 셀 형성 밀도의 경우 $320 \mu m^2$ 이상의 정사각형 영역 내의 셀의 수를 세어 다음과 같은 식 (1)로 계산하였다.

$$N_{nuc} \cong \left(\frac{M^2 N_{cell}}{A_{observed}} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_b} \right) \quad (1)$$

여기서 M 은 확대 인자, N_{cell} 은 대상 면적 내 셀의 수를, $A_{observed}$ 는 대상 면적을 의미한다. ρ_p 는 발포 전 ABS의 밀도 ($\rho_b = 1.06 g/cm^3$)이며 ρ_b 는 발포체의 겉보기 밀도를 의미한다. 겉보기 밀도는 무게 이동법 (Weight displacement method)을 이용하여 측정하였다. 샘플의 질량을 정밀 저울 (EPG 214, Ohaus)을 이용하여 측정하고 물에 담가, 샘플로 인해 증가한 물의 부피를 측정함으로써 겉보기 밀도를 측정할 수 있었다.

8.3 결과 및 논의

8.3.1 CO2 수착 속도론

Figure 1은 수착 시간에 대한 ABS 내 이산화탄소 수착량의 의존성을 나타낸다. 확산 계수와 평형 수착량을 추정하기 위해 식 (2)를 이용하였다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2)$$

초기 조건과 경계 조건은 다음과 같이 주어진다.

초기 조건: $-l/2 < z < l/2$ 인 모든 z 에 대하여 $t=0$ 일 때 $C=0$

경계 조건: 모든 t 에 대하여 $z=l/2$ 이고 $z=-l/2$ 일 때 $C=C_{sat}$

여기서 l 은 두께를, D 는 확산 계수를 나타내며 C_{sat} 은 평형 농도를 의미한다. 식 (2)에서는 ABS 디스크의 두께가 지름보다 매우 작음을 고려하여 CO_2 가 단일 방향으로 확산함을 가정하였다. 식 (2)에 대한 해석해는 다음과 같이 얻을 수 있다 [22].

$$\frac{C}{C_{sat}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[-D \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 t / l^2 \right] \quad (3)$$

식 (3)의 합산 항은 $n=6$ 항까지 합산하여 실험 데이터에 적합하였다. 그림 8.1에 제시된 바와 같이 절삭된 식은 실험 데이터에 잘 적합됨을 확인할 수 있었다. 표 2는 이러한 적합 함수로부터 얻은 평형 농도 및 확산 계수를 나타낸다.

10 MPa, 20°C에서의 평형 농도 ($C_{sat} = 171.9 \text{ mg/g}$)는 Murray et al.에 의해 측정된 6 MPa, 26.7 °C에서의 평형 농도 ($C_{sat} = 150 \text{ mg/g}$)보다 약간 높았다 [19]. 수작 온도가 감소함에 따라 ABS 디스크 내부의 평형 이산화탄소 농도는 증가하였다. 온도가 감소함에 따라 초임계 이산화탄소에서 액체 이산화탄소로의 상전이가 일어났음에도 불구하고 단일 아레니우스 식으로 온도에 대한 평형 농도의 의존성을 표현할 수 있었다.

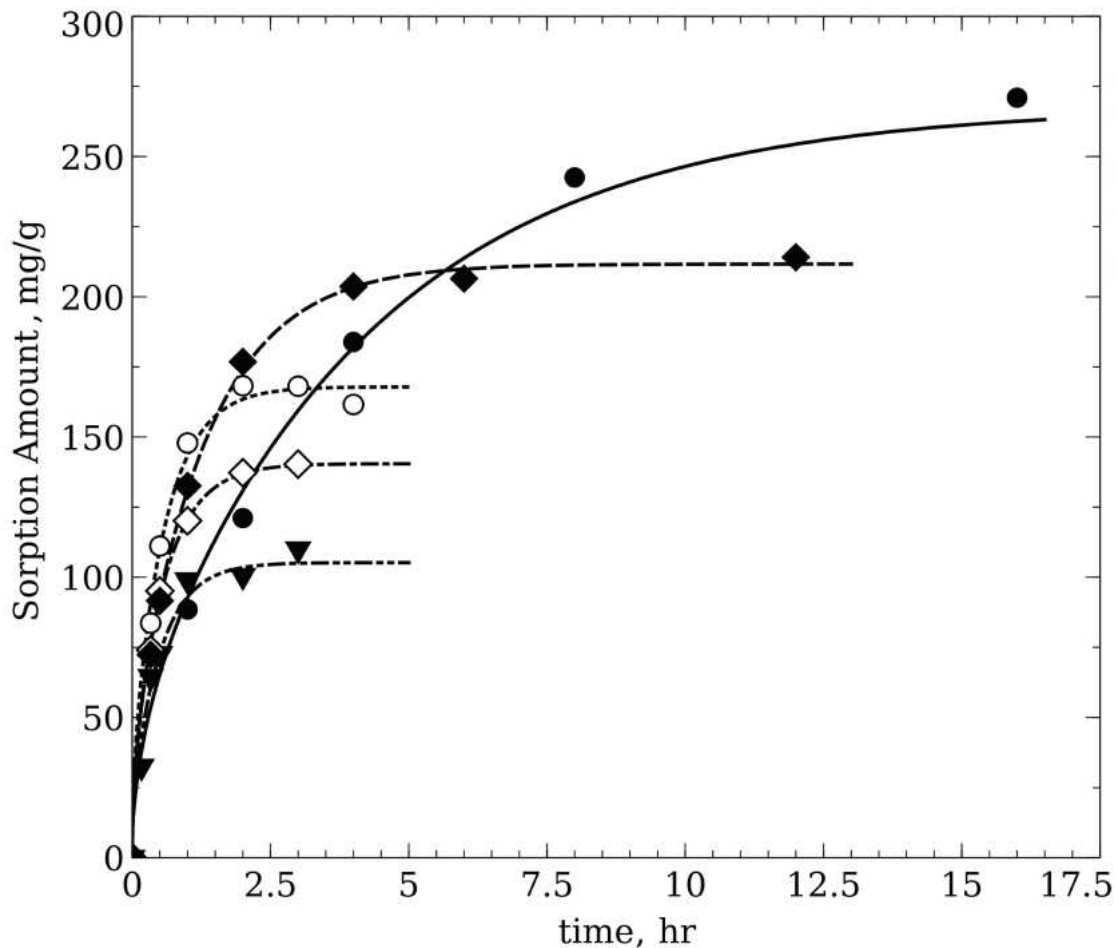


그림 8.1. 온도와 시간에 따른 1mm 두께 ABS 디스크에 수작되는 이산화탄소의 농도 ($P=10 \text{ MPa}$).

$T_{sat} = -20^{\circ}\text{C}$ (검정 원), $T_{sat} = 0^{\circ}\text{C}$ (검정 다이아몬드), $T_{sat} = 20^{\circ}\text{C}$ (하얀 원), $T_{sat} = 40^{\circ}\text{C}$ (하얀 다이아몬드), $T_{sat} = 60^{\circ}\text{C}$ (검정 삼각형). 선들은 적합된 식 (3)을 의미한다. T_{sat} 이 증가할수록 더 적은 양의 이산화탄소가 수착되었으며 평형에 이르기까지 걸리는 시간이 짧아졌다.

표 8.2. ABS 공중합체 내에 수착된 이산화탄소의 확산 계수 및 포화 수착 농도

$T_{sat}, ^{\circ}\text{C}$	P, MPa	$D, 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$	$C_{sat}, \text{mg/g}$
-20	10	6.52	267.9
0	10	21.3	211.7
20	10	45.1	171.9
40	10	48.8	140.5
60	10	54.8	105.2

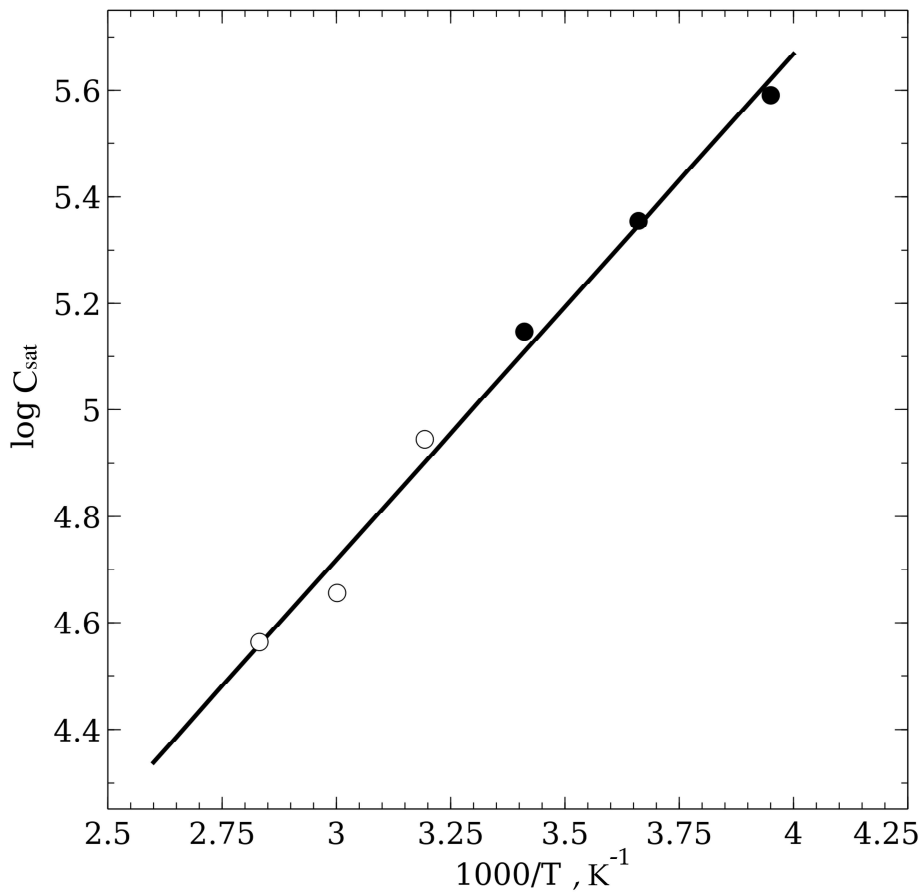


그림 8.2. 온도에 따른 이산화탄소 흡수량. 상과 무관하게 아레니우스 의존성을 보였다. 검정색 원은 액체 이산화탄소를, 하얀 색 원은 초임계 이산화탄소 조건을 나타낸다.

단일 아레니우스 식 $C_{sat} = C_{sat,0} \exp(-\Delta H_s/RT)$ 은 음의 수착 엔탈피 ($\Delta H_s = -7.90 \text{kJ/mol}$)을 가졌다. (그림 8.2) 이러한 경향과는 대조적으로 임계 압력 이하에서 측정된 poly (methyl methacrylate)와 polycarbonate 내의 이산화탄소 평형 수착 농도는 액체 이산화탄소와 기체 이산화탄소에서 수착 엔탈피가 크게 다른 두 개의 아레니우스 식으로 표현된다고 알려져 있으며 그 수착 엔탈피 간의 차는 이산화탄소의 액화 엔탈피와 비슷하다 [14]. 이로부터 초(아)임계 이산화탄소의 평형 수착 농도의 온도에 대한 의존성이 단일 아레니우스 식으로 표현될 수 있는 이유는 초임계 이산화탄소와 액체 이산화탄소 간의 엔탈피 차가 매우 작기 때문으로 이해할 수 있다. 실제로 초임계 이산화탄소와 액체 이산화탄소 간의 엔탈피 차는 대략 0.05kJ/mol 로 매우 작다 [23]. 낮은 온도에서 더 높은 이산화탄소가 흡수되는 경향성을 이해하기 위해 Hansen 용해도 파라미터 (Hansen Solubility Parameter, HSP)를 계산하였다. HSP는 두 물질 간의 상호 작용 정도를 나타내는 지표로 두 물질의 HSP가 가까울수록 잘 섞일 수 있다

고 알려져 있다. polybutadiene, polyacrylonitrile, polystyrene 등 고분자들이 25°C에서 가지는 HSP 값은 Peng et al.의 연구에서 찾을 수 있다 [24]. 고분자의 HSP는 압력 및 온도에 대한 의존성이 크지 않기 때문에 상수로 취급하였다. 초(아)임계 이산화탄소의 HSP는 Williams et al.에 의해 제시된 방법을 사용하였다 [25]. HSP의 각 성분과 물질 간 HSP 차는 다음 식들을 통해서 계산 가능하다.

$$\delta_d = \delta_d^{ref} \left(\frac{V^{ref}}{V} \right)^{1.25} \quad (4)$$

$$\delta_p = \delta_p^{ref} \left(\frac{V^{ref}}{V} \right)^{0.5} \quad (5)$$

$$\delta_h = \delta_h^{ref} \exp \left[1.32 \times 10^{-3} (T_{ref} - T) + \ln \left(\frac{V^{ref}}{V} \right)^{0.5} \right] \quad (6)$$

$$D_{1,2}^2 = 4(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2 \quad (7)$$

이 식들에서 T^{ref} , V^{ref} 그리고 δ_i^{ref} ($i = d, p, h$)는 기준 상태에서의 온도, 부피 그리고 HSP 각 성분을 의미한다 [25]. $D_{1,2}$ 는 두 물질 간의 Hansen 거리를 의미한다. 각 조건에서 이산화탄소의 몰 당 부피는 NIST Chemistry webbook에서 얻었다 [23]. T_{sat} 이 감소함에 따라 이산화탄소의 HSP는 고분자들의 HSP에 근접하게 됨을 확인할 수 있었다. (표 3)

표 8.3 고분자와 이산화탄소의 Hansen 용해도 파라미터 (HSPs)

물질	$\delta_d, (MPa)^{1/2}$	$\delta_p, (MPa)^{1/2}$	$\delta_h, (MPa)^{1/2}$
Polyacrylonitrile	22.4	14.1	9.1
Polystyrene	18.5	4.5	2.9
Polybutadiene	17.5	2.3	3.4
10 MPa, -20°C CO ₂	14.6	5.1	6.0
10 MPa, 0°C CO ₂	13.1	4.9	5.6
10 MPa, 20°C CO ₂	11.2	4.6	5.1
10 MPa, 40°C CO ₂	7.6	3.9	4.3

또한 이산화탄소와 polybutadiene 간의 Hansen 거리가 이산화탄소와 polystyrene 및 poly acrylonitrile 간의 거리보다 작음을 확인할 수 있었는데 이는 Forest et al.이 지적하였듯 ABS 공중합체 내부에 녹아 있는 상당량의 이산화탄소가 butadiene에 녹아 있음을 의미한다 [15].

이산화탄소 수축량과는 대조적으로 수축 온도에 대한 확산 계수의 의존성은 비(非) 아레니우스적인 것으로 확인되었다. (그림 8.3.) -20°C에서 20°C 사이의 수축 온도에서 확산 계수는

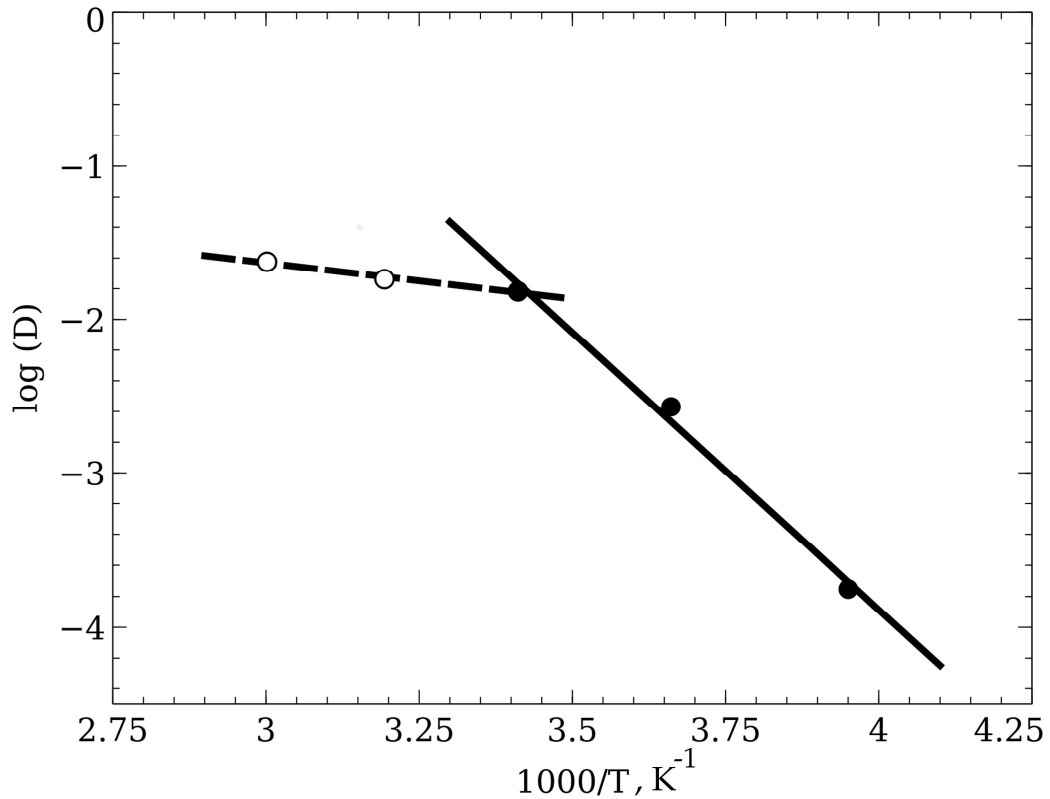


그림 8.3. 확산 계수와 수착 온도 사이의 관계. 하얀색 원과 검정색 원은 각각 초임계 및 액체 이산화탄소 조건을 나타낸다. 실선은 액체 이산화탄소 확산계수의 온도에 대한 아레니우스 의존성을 나타내며 파선은 초임계 이산화탄소 확산계수의 온도에 대한 의존성을 나타낸다.

T_{sat} 이 증가함에 따라 지수 함수적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 수착 온도가 임계 온도를 넘어섰을 때 이러한 아레니우스 관계가 성립되지 않고 이보다 더 낮은 확산 계수를 가지는 것으로 추정되었다. 이러한 거동은 ABS/CO_2 계의 역행 유리화 거동에서 그 원인을 찾을 수 있다. 수착 온도가 20°C보다 높을 때에는 이산화탄소의 포화 농도가 매우 높지는 않기 때문에 주쇄 운동이 활발하지 않다. 따라서 이산화탄소의 고분자 매트릭스 내로의 확산이 제한된다. T_{sat} 이 점차 감소함에 따라 이산화탄소 흡수량이 급격히 증가하면서 고분자 내 자유 부피가 증가하게 되고 그 결과 활발한 주쇄 분절 운동이 일어나 이산화탄소의 확산이 더 용이해지는 것으로 추측된다.

8.3.2 발포 실험

발포체의 구조에 대한 수착 온도 (T_{sat})와 발포 온도 (T_f)의 영향을 알아보기 위해 발포 실험을 진행하였다. 발포체의 SEM 사진들은 그림 8.4에 제시된 바와 같으며 이에 대한 정성적인 분석이 먼저 이뤄졌다.

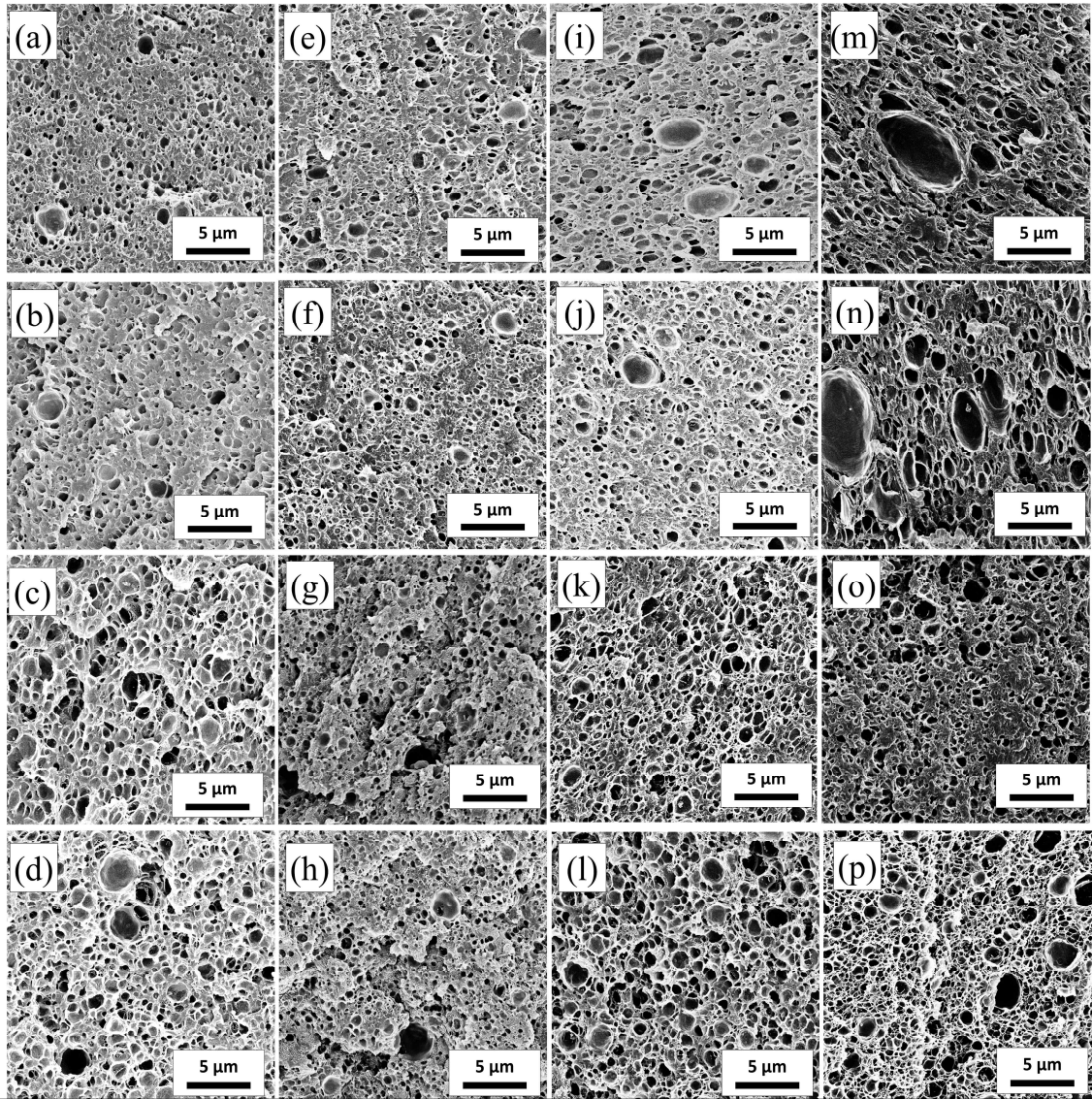


그림 8.4. 마이크로 및 나노 발포체의 FE-SEM 사진. a-d는 $T_{sat} = -20^{\circ}\text{C}$ 에서, e-h는 $T_{sat} = 0^{\circ}\text{C}$, i-l은 $T_{sat} = 20^{\circ}\text{C}$ 그리고 m-p는 $T_{sat} = 40^{\circ}\text{C}$ 에서 얻은 발포체를 나타낸다. 위에서 아래로는 발포 온도 ($T_f = 20, 40, 60, 80^{\circ}\text{C}$)에 따른 FE-SEM 사진 순서로 정렬되어있다.

모든 발포체는 닫힌 셀이 네트워크를 형성한 형태로 얼어짐을 확인할 수 있었다. 발포 온도가 20°C 일 때에도 ABS 디스크는 어느 정도 발포가 되었는데 이는 Nawaby et al.이 제시하였던 ABS/CO_2 역행 유리화 선도 [18]를 근거로 봤을 때 타당하다고 말할 수 있다. -20°C 에서 20°C 에서 수축된 발포체의 경우 발포체의 구조는 수축 온도에 크게 의존하지 않는 것으로 파악되었다. 반면 40°C 에서 수축된 발포체의 경우 매우 큰 닫힌 셀 ($d_{cell} > 2\mu\text{m}$)과 이를 둘러싸고 있는 작은 셀들 ($d_{cell} < 1\mu\text{m}$)로 이뤄져 있음을 확인할 수 있었다. 한편 발포 온도 (T_f)가 증가함에 따라 셀의 크기와 형태 등은 크게 변하지 않는 것으로 파악되었으나 T_f 가 증가함에 따라 닫힌 셀 간의 셀 벽 두께가 점차 얇아지는 것을 확인할 수 있었다. T_f 가 높을 때에는 닫힌 셀 간의 벽들이 파괴되고 매우 작은 개방형 셀들이 그 자리를 대신하는 나노 기공 구조 (nanoporous structure)가 생성됨을 알 수 있었다. (그림 8.5.)

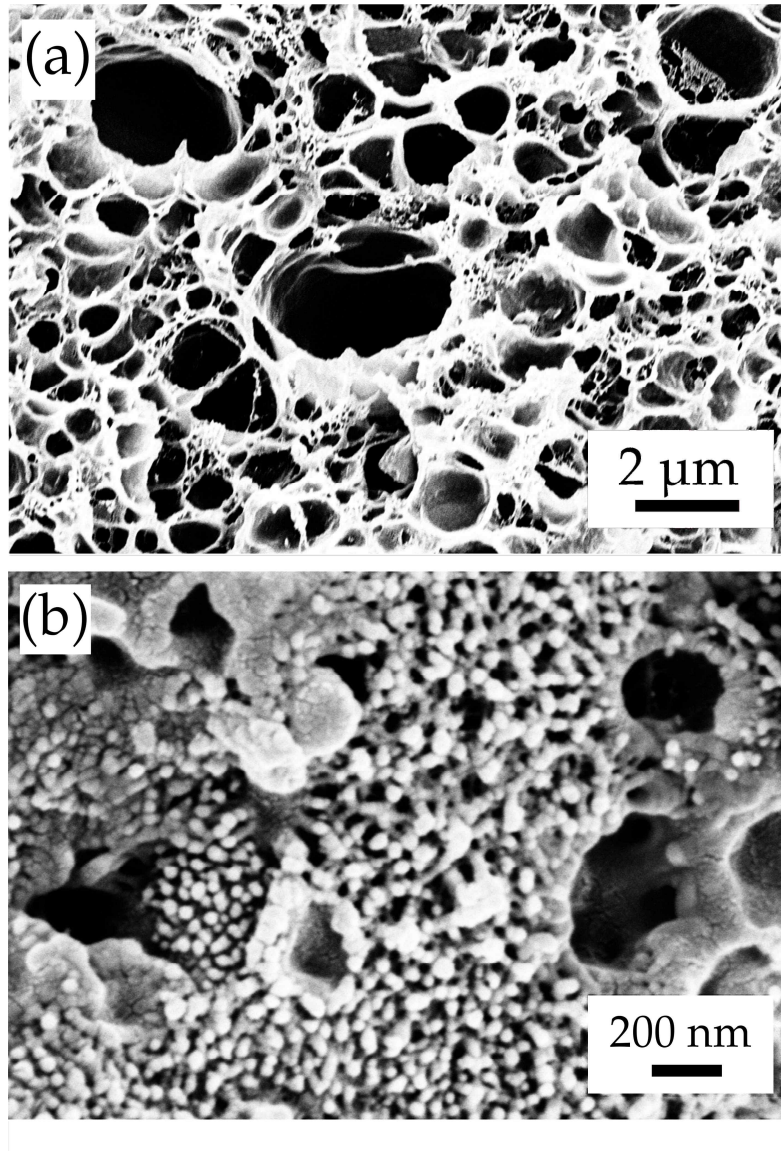


그림 8.5. (a) ABS 나노 발포체의 닫힌 셀 및 개방형 셀 구조. (b) 개방형 셀의 확대 사진. 해당 사진의 발포체는 40°C에서 수축하고 80°C에서 발포되었다.

이러한 개방형 셀 구조는 수축 온도가 높아짐에 따라 점차 높은 온도가 필요함을 확인할 수 있었다. 예컨대, $T_{sat} = 40^{\circ}\text{C}$ 일 때에는 고밀도의 나노 기공 구조가 T_f 가 80°C나 되어야 관찰되었으나 T_{sat} 이 -20°C 일 때에는 모든 발포 조건에서 다 관찰됨을 확인하였다.

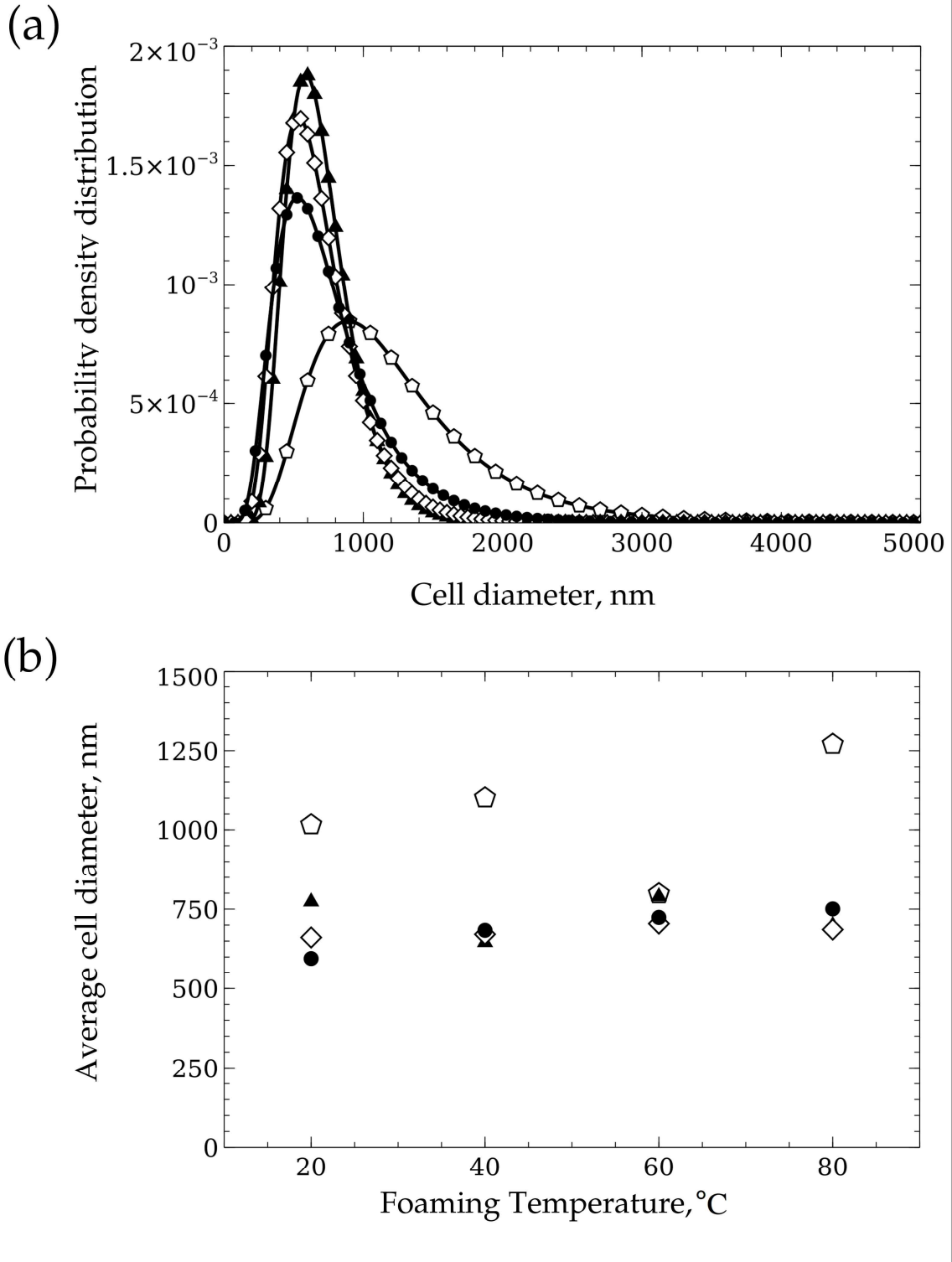


그림 8.6. (a) $T_f = 80^\circ\text{C}$ 에서 발포된 ABS 나노 발포체의 닫힌 셀 크기 분포와 (b) 발포 온도와 수착 온도에 따른 닫힌 셀의 평균 지름. $T_{sat} = -20^\circ\text{C}$ (검정 원), $T_{sat} = 0^\circ\text{C}$ (흰 다이아몬드), $T_{sat} = 20^\circ\text{C}$ (검정 삼각형) 그리고 $T_{sat} = 40^\circ\text{C}$ (흰 오각형)를 나타낸다.

더 상세한 비교를 위하여 SEM 사진들에 대한 이미지 분석이 이뤄졌다. 앞서 정성적인 분석에서 언급하였듯 $T_{sat} = 40^\circ\text{C}$ 에서의 발포체는 더 낮은 T_{sat} 에서 얻은 발포체들보다 셀의 크기 분포가 더 넓음을 확인하였다. (그림 8.6.-a) 또한 $T_{sat} = 40^\circ\text{C}$ 에서의 셀 크기는 대략적으로 평균 1,000 nm의 크기를 가지는 한편 $T_{sat} < 20^\circ\text{C}$ 의 조건에서는 셀 크기가 대략적으로 600 nm 정도의 크기를 가졌다. 셀의 크기는 20°C 이하의 수착 온도에서는 크게 바뀌지 않았으며 발포 온도가 증가함에 따라 전반적으로 조금씩 증가하는 형태를 보여줬다. (그림 8.6.-b) 높은 발포 온도에서 관찰되었던 개방형 나노 셀과 닫힌 셀 구

조에 대한 정량 분석 역시 이뤄졌다. 나노 기공과 닫힌 셀들의 크기 분포는 둘 다 로그 정규 분포로 적합이 가능함을 확인할 수 있었으며 (그림 8.7.) 40도에서 이산화탄소로 포화되고 80도에서 발포한 발포체에서 각 셀의 수 평균 크기는 120 nm, 그리고 600 nm가 됨을 확인할 수 있었다.

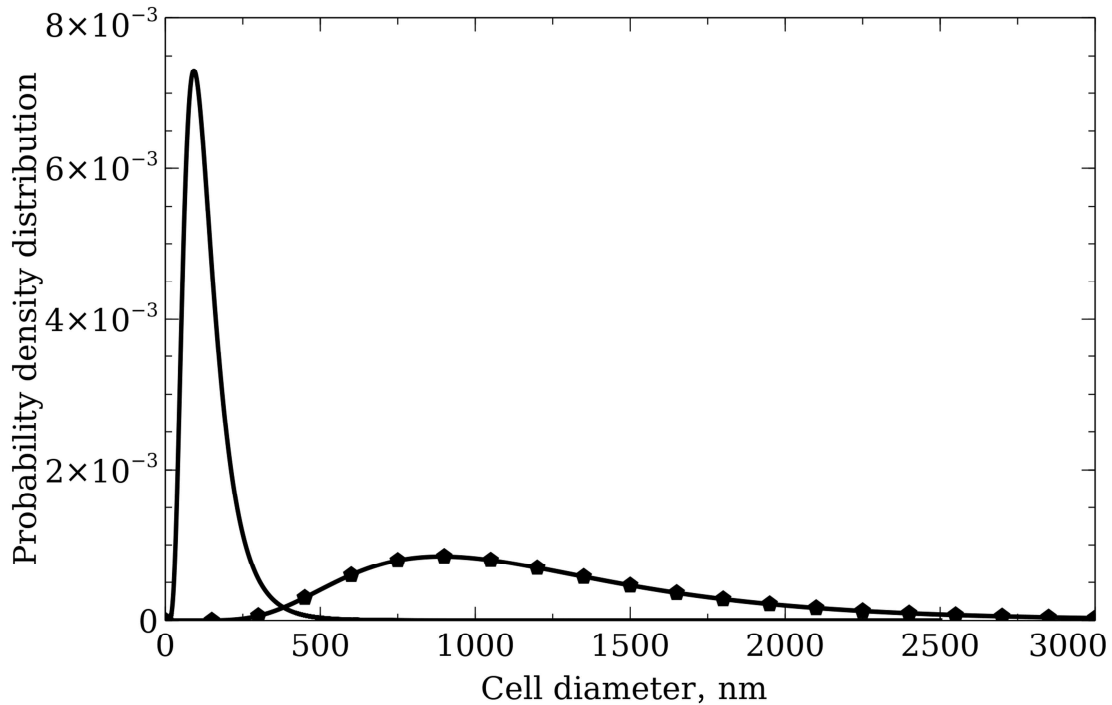


그림 8.7. 닫힌 셀과 개방형 셀의 크기 분포. 실선은 개방형 셀을, 점선은 닫힌 셀을 나타낸다.

닫힌 셀의 핵 생성 밀도 (N_{nuc})는 셀 크기와 대조적으로 수착 온도와 발포 온도 모두에 크게 의존함을 확인할 수 있었다. (그림 8.8.) T_{sat} 이 감소하고 T_f 가 증가함에 따라 N_{nuc} 이 증가함을 확인할 수 있었다. 겉보기 밀도의 경우 T_f 가 증가함에 따라 작아져 N_{nuc} 과 비슷한 거동을 보이는 것으로 확인되었으나 (그림 8.9.) $T_{sat} = 40^\circ\text{C}$ 일 때의 밀도는 0°C 와 20°C 에서 수착된 발포체보다 더 작은 것으로 측정되었다. 이는 SEM 사진에서 관찰하였듯 매우 큰 닫힌 셀들이 형성되어 ABS 발포체 내부의 기공 분율을 높여주기 때문으로 생각된다.

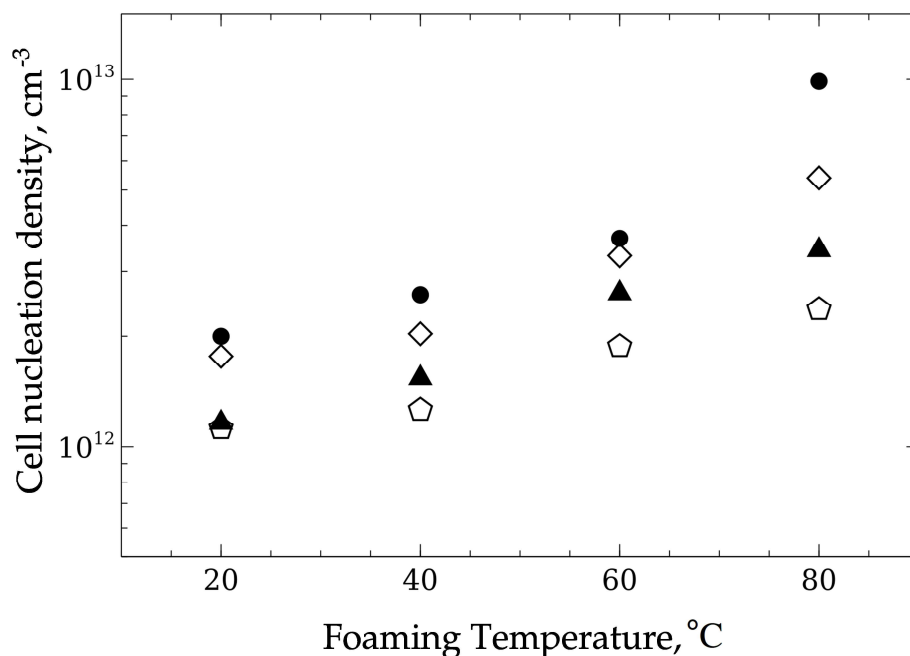


그림 8.8. 발포 온도와 수착 온도에 따른 셀 기핵 형성 밀도. $T_{sat} = -20^\circ\text{C}$ (검정 원), $T_{sat} = 0^\circ\text{C}$ (흰 다이아몬드), $T_{sat} = 20^\circ\text{C}$ (검정 삼각형) 그리고 $T_{sat} = 40^\circ\text{C}$ (흰 오각형)를 나타낸다.

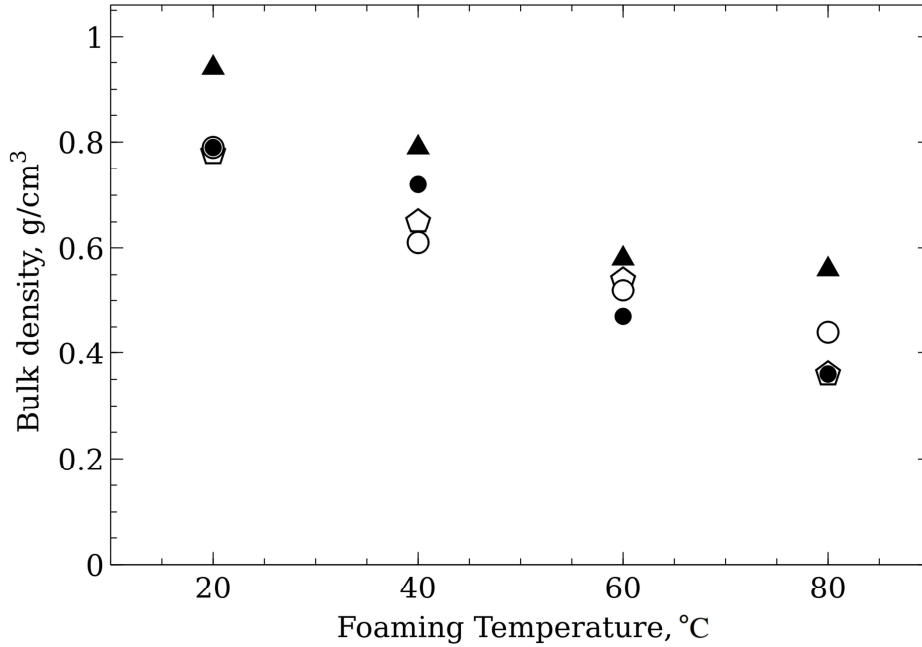


그림 8.9. 발포 온도와 수착 온도에 따른 발포체의 겉보기 밀도. $T_{sat} = -20^{\circ}\text{C}$ (검정 원), $T_{sat} = 0^{\circ}\text{C}$ (흰 다이아몬드), $T_{sat} = 20^{\circ}\text{C}$ (검정 삼각형) 그리고 $T_{sat} = 40^{\circ}\text{C}$ (흰 오각형)를 나타낸다.

20 °C 이하의 수착 온도에서 셀의 크기 차가 거의 없다는 점은 닫힌 셀 구조가 일정 수준 이상의 과포화도에서는 더 이상 안 작아지는 수렴점이 존재함을 의미한다. 이러한 한계는 Forest et al.이 언급하였듯 ABS 공중합체의 미세 구조에서 기인한다고 할 수 있다 [15]. 앞서 언급하였듯 대부분의 이산화탄소는 polybutadiene 상에 녹기 때문에 셀의 구조 역시 이러한 초기 미세 구조에 큰 영향을 받을 것이다. T_f 의 증가에 따른 점진적인 셀 크기의 증가는 기포의 성장과 이산화탄소에 의해 발생하는 고분자 매트릭스의 가소화 사이의 경쟁 관계에서 비롯된다고 볼 수 있다. 발포 온도가 증가함에 따라 기포의 성장 속도는 증가한다. 동시에 이산화탄소로 인해 저하되었던 유리 전이 온도 (T_g)는 이산화탄소가 고분자 매트릭스 내에서 빠져나옴에 따라 빠르게 원래의 유리 전이 온도로 회복될 것이다. 따라서 고분자 매트릭스가 단단해지면서 추가적인 셀의 성장을 억제하게 된다. 이러한 경쟁 관계는 발포 온도가 순수한 고분자의 T_g 보다 작을 때 계속해서 지속될 것으로 생각된다.

한편 높은 발포 온도에서 나노 기공의 형성은 셀 벽에서의 기핵 형성 및 기포 성장에 의해 발생하지는 않을 것으로 추측된다. 만약 이러한 나노 기공이 기핵 형성을 통해 이뤄졌다면 $T_{sat} = 40^{\circ}\text{C}$ 와 $T_f = 80^{\circ}\text{C}$ 를 통해 얻게 된 발포체의 핵 형성 밀도는 $O(10^{15})$ 정도로 $T_{sat} = 40^{\circ}\text{C}$, $T_f = 60^{\circ}\text{C}$ 에서 얻은 발포체의 핵 형성 밀도의 대략 1,000 배 정도의 핵이 형성되었음을 의미하는데 단순한 20°C의 증가를 통해 이러한 불연속성이 나타나지는 않을 것으로 추측된다. 오히려, 낮은 수착 온도와 높은 발포 온도에서 관찰된 나노 기공의 발생 원인은 닫힌 셀 밀도의 증가에 따른 셀 벽의 파괴로 인해 발생한 것으로 생각된다. Packing theory의 관점에서 닫힌 셀의 밀도가 증가함에 따라 이들 닫힌 셀들은 서로의 벽을 공유하게 된다. 그 결과 셀 벽이 점차 얇아지고 그 강도가 약해져 발포체의 크기가 높은 발포 온도에서 증가함에 따라 파괴되는데 [26] 그 결과 작은 나노 기공들이 생성될 수 있다. 고밀도의 나노 기공 구조가 관찰되기 시작하는 발포 온도가 수착 온도가 증가함에 따라 증가한다는 관찰 결과 역시 이러한 추측을 지지한다고 볼 수 있다: 대략 $2 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 정도의 기핵 형성 밀도를 넘어서면서 이러한 나노 기공들이 나타났기 때문에 이러한 나노 기공 형성의 기준 밀도는 $2 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 정도라고 말할 수 있다.

이제 ABS 나노 발포체의 기핵 형성 밀도의 발포 온도와 수착 온도에 대한 의존 정도를 파악해보자. 발포체의 기핵 형성 밀도에 대한 이론 중 가장 많이 활용되고 있는 이론은 고전 구핵 생성 이론 (Classical Nucleation Theory, CNT)이다 [22, 27]. CNT는 기핵 생성 속도가 식 (8)과 같은 형태로 표현될 수 있다고 가정한다.

$$N_l = C_{sat} f_c \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (8)$$

이 식에서 N_l 은 단위 부피당 기핵 생성 속도 (s^{-1}), f_c 는 기체 분자들 사이의 충돌 빈도, R 은 기체 상수, 그리고 ΔG 는 기핵 생성 에너지다. 기핵 생성 에너지는 안정한 기체 핵이 생성되어 기포의 성장이 일어나기 위해 넘어야 하는 에너지로 $\Delta G = 16\pi\gamma^3 N_A / (3\Delta P^2)$ 로 표현된다. (γ 는 표면 장력, N_A 는 아보가드로 수, ΔP 는 기포와 벌크 상 간의 압력 차를 의미한다.) 그러나 이러한 CNT는 ABS 나노 발포체의 핵 생성 속도를 추정하는데 여러 가지 이유로 부적합하다고 볼 수 있다. 앞서 언급하였듯 대부분의 ABS 공중합체에 흡수된 대부분의 이산화탄소 분자들은 butadiene 상에 집중되어 있다. 반면에 CNT 모델은 기체 분자들이 발포 플라스틱 내부에 균등하게 분포하고 있다고 가정한다. 또한 수착 온도보다 높은 발포 온도에서 기핵 형성이 일어나기 때문에 이러한 현상에 대한 항이 CNT 모델에 포함되어야 한다. CNT는 또한 기핵 형성 에너지가 벌크 물성들(벌크 밀도, 표면 에너지 등)로부터 계산 가능하며 작은 기핵 반지름으로 인한 곡률 효과를 무시 가능하다고 설명한다. 그러나 이러한 기핵 형성 에너지는 기핵 반지름이 작아짐에 따라 무시 가능할 정도로 작아질 수 있다 [28]. 따라서 우리는 ABS 공중합체 내에서 형성된 이산화탄소의 기핵 형성 에너지가 매우 작아 상수로 취급할 수 있다고 가정하고 나머지 파라미터들이 CNT 모델을 통해 표현 가능하다고 가정하였다.

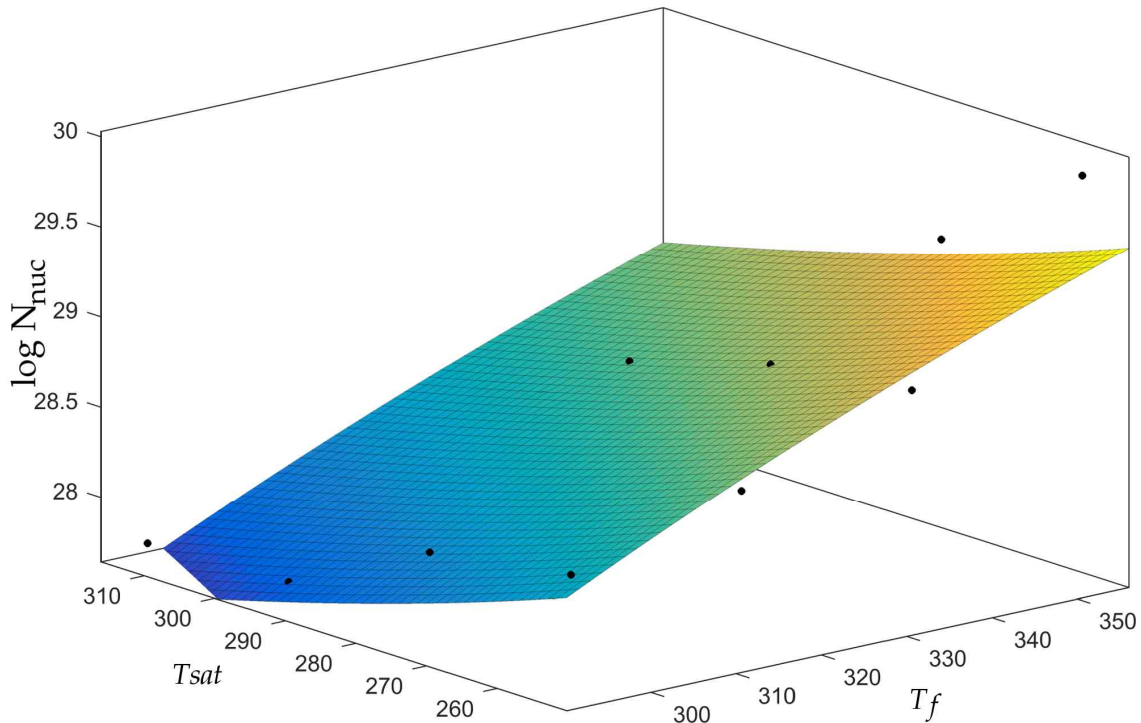


그림 8.10. 셀 기핵 형성 밀도와 발포 온도, 수착 온도 사이의 실험적인 상관식.

그 결과 식 (8)의 양 변에 로그를 취하고 두 개의 적합 파라미터들 (A 와 B)을 이용하여 기핵 형성 밀도를 표현할 수 있는 실험식을 만들었다. 그 결과는 식 (9)와 같다.

$$\log N_l = A - \frac{\Delta H_s}{RT_{sat}} - \frac{B}{RT_f} \quad (9)$$

이 수식을 실험적으로 얻은 기핵 형성 밀도에 대입한 결과 적합식의 상관 계수는 $R^2 = 0.902$ 로 이미지 분석을 통해 기핵 형성 밀도를 얻었다는 점을 고려하였을 때 어느 정도의 적합성을 가짐을 확인할 수 있었다. 적합 (fitting)을 통해 얻게 된 파라미터 값들을 분석해보면 B , 즉 유사 기핵 형성 에너지는 $B = 16.37 \text{ kJ/mol}$ 로 매우 낮게 나옴을 확인할 수 있었다. 따라서 나노 발포체의 경우 기핵 형성 에너지

가 무시할 정도로 작을 수 있다는 가정이 어느 정도 맞음을 확인할 수 있었다.

8.4. 결론

결론적으로, 본 연구를 통해 우리는 초(아)임계 이산화탄소의 공정 운전 조건의 변화를 통해 셀 형성 밀도의 조절이 가능하며 ABS 나노 발포체의 제조가 가능함을 보일 수 있었다. 수축 속도 실험은 ABS와 CO_2 의 역행 유리화 거동이 초임계 이산화탄소의 고분자 매트릭스 내 느린 확산 속도에 영향을 줄을 보여줬다. 그러나 최종적으로 수축된 이산화탄소의 양은 단일한 아레니우스 식을 통해 표현이 가능하였으며 이러한 단일 아레니우스 식이 나타나는 원인은 초임계 이산화탄소와 아임계 이산화탄소 간의 작은 상 전이 에너지에서 비롯된다고 추측할 수 있었다. HSP를 통한 분석 결과 역시 수축 온도와 고분자 내 이산화탄소 흡착량 간의 관계를 정성적으로 파악할 수 있음을 보여줬으며 특히 polybutadiene 상에 다량의 이산화탄소가 녹을 것이라는 기존의 학설을 재확인할 수 있었다. 발포 실험을 통해 우리는 발포체의 구조적인 특징과 기핵 형성 밀도가 높은 온도에서 발포를 함으로써 발생하는 과포화에 크게 의존함을 확인할 수 있었다. 높은 과포화도에서 닫힌 셀들의 평균 지름(d_{cell})은 600 nm 정도로 확인되었으며 이 때 발생하는 나노 기공의 경우 그 평균 지름은 100 nm 정도임을 확인하였다. 이러한 나노 기공의 발생 원인은 이산화탄소의 기핵 형성 및 기포 성장으로 인한 것이라기 보다는 닫힌 셀의 수 밀도가 증가함에 따른 셀 벽의 파괴로 인한 것으로 생각된다. 기핵 형성 밀도는 $1.2 \times 10^{12} cm^{-3}$ 부터 $9.8 \times 10^{12} cm^{-3}$ 정도로 조절될 수 있었으며 이러한 기핵 형성 밀도와 발포 온도 및 수축 온도 간의 실험적인 상관 관계가 고전 구핵 생성 이론의 수정을 통해 얻어진 실험식을 통해 어느 정도 파악될 수 있음을 확인할 수 있었다.

9. 레이저 기반 나노 중공입자 생성

9.1. 레이저 기반 단열 관련 선행연구 조사 및 목표 설정

■ 레이저 기반 나노입자 생성기술에 관한 선행연구: 고출력의 레이저를 사용 임의의 벌크 물질에 급격한 상변화가 수반되는 열적과정을 유발하고, 그 결과 응축과정을 통해 형성되는 나노입자를 기체 혹은 액체 매질에서 포집하는 기술로서 (그림 9.1), 주된 장점으로 (i) Toxic한 기체 혹은 용매가 불필요하고 부산물 또한 안전한 형태로 친환경 green공정에 해당하며, (ii) 소규모/저비용 시스템으로 모듈화 및 유지보수가 용이하여 다양한 규모의 생산라인에서 채용가능하며, (iii) 다양한 레이저 및 고체 물질이나 용매의 조합으로 다양한 조성 및 형태의 입자 생성 가능하다는 점 등을 들 수 있다.

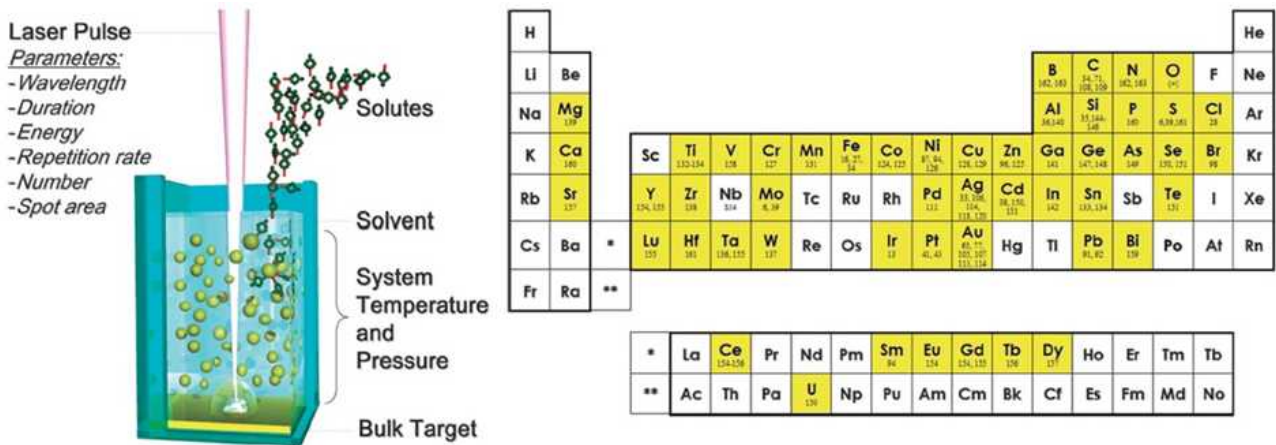


그림 9.1 레이저 기반 나노 입자생성 원리 (왼쪽) 및 나노 입자생성이 검증된 원소들 (오른쪽; 노란 바탕으로 표시된 원소들), 자료출처 Amendola 2013

■ 레이저 기반 단열 나노입자 생성기술에 관한 선행연구: 레이저를 기반으로 다양한 금속/반도체/절연체 나노입자 생성기술 자체는 보여져 왔으나, 현재까지의 조사내용으로는 단열용으로는 개발된 적이 없었던 것으로 판단된다.

■ 목표설정: 따라서, 1차년도 목표는 레이저 기반 단열 나노입자 생성기술에 관한 연구로서, 특히 다음의 2가지 목표를 설정하였다: (i) 단열특성이 우수한 bulk 산화물 재료 기반 레이저 단열 나노입자 생성, (ii) 레이저 기반 중공 산화물 나노입자의 생성.

2) 단열특성 및 레이저 조건에 적합한 물질 선정

■ 단열특성에 적합한 물질 선정:

- 단열특성이 우수한 물질로는 주로 산화물들(혹은 세라믹)이 꼽히는데, 최근 고온 단열막(Thermal Barrier Coating; TBC)용으로 개발되어 온 물질들의 단열특성이 잘 요약된 문헌들을 (그림 9.2) 물질선정의 지표로 활용하였다. 그림 3.2의 단열특성은 벌크 (혹은 입자들을 밀집하게 pack한 샘플)을 기준으로 측정한 내용으로, 본 과제에서 추진 중인 중공입자 기반 초단열재 제조공정 적용시 훨씬 우수한 단열특성이 기대되나, 상대적인 비교를 통해 기본 재료의 선정을 하는 측면에서 유용성을 찾을 수 있다.
- 특히 사항은 (i) 일반 건축물에서 주로 요구되는 상온 단열특성은 유리의 일종인 실리카 (Fused Silica)가 가장 우수한 범주에 속한다는 점과, (ii) 그러나, 고온용 단열재로는 실리카보다는 더 복잡한 분자구조형태의 산화물이 바람직하다는 점이다.
- 달리 말하자면, 본과제의 최종목표인 건축물용 초단열재로는 상온특성이 우수하고 경제적인 유리기반 물질이 적합한 선택이 되나, 생산성의 최적화 단계 이전 고부가가치의 단열재 시장진출을 위해서는 고온용 산화물과 유사한 복잡한 분자구조형태의 산화물도 동시에 테스트할 필요가 있다.

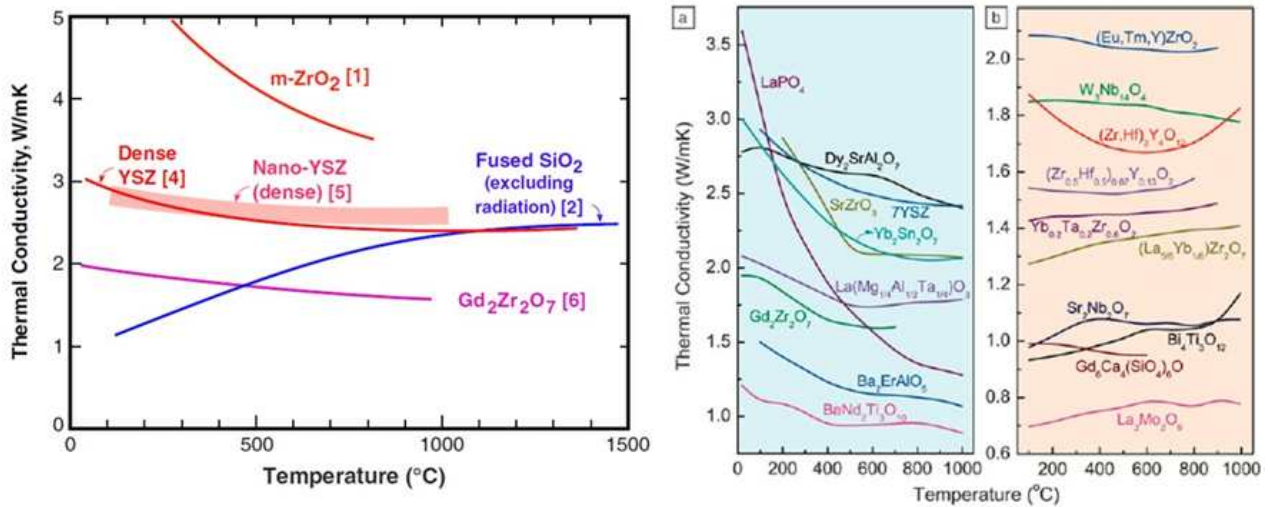


그림 9.2 대표적 단일 산화물 재료들의 단열특성 요약, 자료출처 Winter 2007, Pan 2013

■ 레이저 조건에 적합한 물질 선정

- 일반적인 단일 나노입자 발생 조건: 레이저는 파장 (또는 펄스폭)의 조정을 통해 어떤 물질이라도 열적 상변화 과정을 유발할 수 있으므로, 레이저를 기반으로 통상적인 단일 나노입자생성을 위한 기본 물질 선정에는 제한 조건이 없다고 보면 된다. 산화물에 흡수되는 레이저 파장들로는, 전자의 Bandgap을 극복할 수 있는 자외선 (UV), 혹은 산화물의 분자/원자 단위 진동을 유발하는 적외선 (IR) 파장을 사용하면 된다.
- 펄스 레이저: 짧은 펄스폭의 레이저로는 원재료의 물질을 급격히 높은 에너지 상태로 변환 후 비평형 경로의 냉각 상태를 통해 단열에 유리한 비결정질의 입자를 구현할 수 있다 (보유하고 있는 Nanosecond, picosecond, femtosecond 레이저 활용).
- 중공 나노단열 입자발생 조건: 레이저 기반 중공 나노단열 입자의 발생은, 통상 반도체 혹은 금속 나노입자 일차적으로 발생시킨 후, 입자의 산화과정을 통해 core부의 물질을 shell 부분의 산화막 형성을 위해 이동시키는 과정으로 완료가 되므로 (Kirkendall 효과), 레이저 파장의 신중한 선택이 요구된다. 바람직한 조건은 shell 부위의 산화막에는 투명하고, core 부의 반도체 혹은 금속에는 흡수되는 레이저 파장으로 근적외선 파장 (예를 들어, 1,064nm)이 이상적인 예가 된다.

3) 레이저 기반 단열 나노 입자 생성 및 실험적 분석

■ 레이저 기반 일반 단일 나노입자 생성 실험 (선택된 일부 결과 요약)

실험개요: bulk형태의 유리(저온 단열재용) 및 희토류 함유 유리(고온단열재 모사) 물질들을 사용, 가용한 다수의 레이저 조건으로 일반 단일 나노입자 생성 실험을 수행

(i) 사용 유리 물질: fused silica, Bi 함유 silica, Bi 및 Er 함유 silica 등

(ii) 사용 레이저 소스:

- Nanosecond laser (20ns), 1,064nm wavelength, ~30W power, pulse frequency (PRF) of 100 kHz; 근적외선
- Nanosecond laser (20ns), 532nm, ~3W power, PRF 100 kHz; 가시광선
- Nanosecond laser (20ns), 355nm, ~3W power, PRF 100 kHz; 자외선
- Picosecond laser (12ps), 532nm, ~6W power, PRF 100 kHz
- Femtosecond laser, 1,045nm, ~0.5W, PRF 1 MHz
- Continuous wave laser, 1,064nm, ~30W power
- Continuous wave CO2 laser, 10.64μm, ~25W power; 적외선

(iii) 나노입자 발생 환경: 대기, 물, 물+에탄올, 물+메탄올, 진공

- 자외선 레이저 기반 단일 나노입자 생성 실험 결과 (Nanosecond laser (20ns), 355nm, ~3W

power, PRF 100 kHz, 대기 중 실험, 그림 9.3):

- 순수 fused silica는 bandgap이 상당히 커서, 근적외선인 355nm 파장을 흡수하기에 용이치 않아, Bi가 함유된 silica를 모재로 사용했고, 비교 목적으로 Er이 함유된 silica도 테스트함.
- 수직 입사의 경우에는 발생된 입자가 입사 중인 레이저에 의한 재가열로 소결현상이 일어나, 고품질의 나노 입자 발생에 유리하지 않음.
- 경사 입사의 경우는 레이저 재가열 효과의 최소화로 50 nm 미만의 나노 입자 생성이 가능 (원심분리 등의 절차로 입자 분포도 향상이 가능).
- 레이저 포커스가 유지되는 조건에서는, 입자의 Er의 함유량 (고온단열재 모사)의 변화가 최소화됨을 확인함(XRF사용; X-Ray Fluorescence를 통한 원소농도 분석).

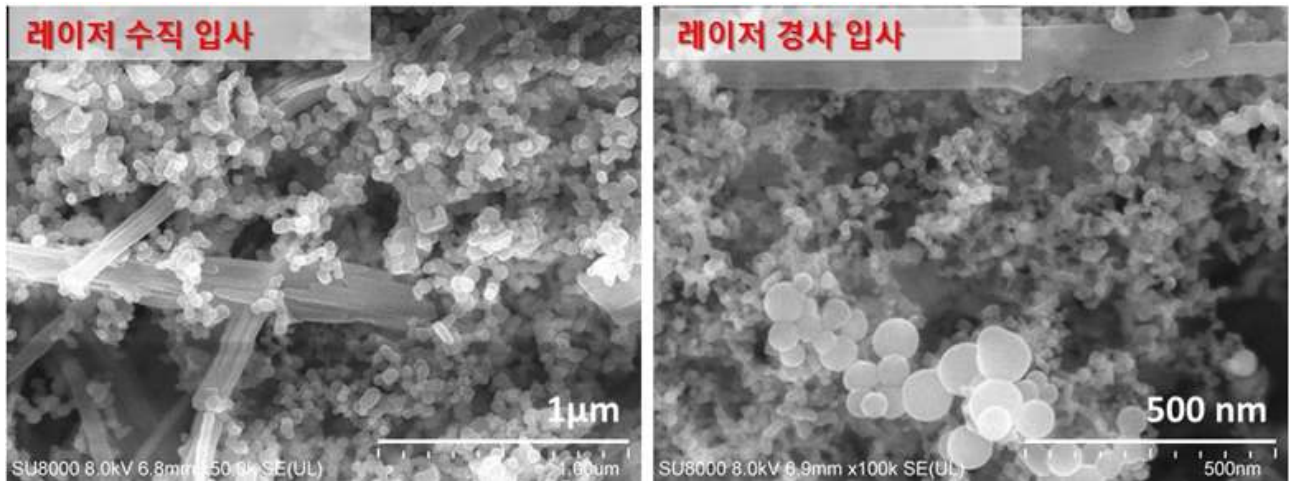


그림 9.3 자외선 (355 nm 파장) Nanosecond laser에 의한 단열 유리 나노입자 생성 결과

- 적외선 레이저 기반 단열 나노입자 생성 실험 결과 (Continuous wave CO₂ laser, 10.64μm 파장, ~25W power, 대기 중 실험, fused silica 및 Er이 함유된 fused silica 사용, 그림 9.4):
 - CO₂ 레이저는 거의 모든 유리 혹은 산화물에 강하게 흡수되며, 출력 대비 레이저 단가가 낮아, 생산성 측면에서 매우 유리한 레이저 소스임.
 - 대기 조건에서는 생성된 입자가 100nm를 약간 초과하는 경향을 보이거나, 저진공의 불활성 가스조건을 구현하면 급격히 입자크기를 줄일 수 있음 [Kato 1974].
 - 관찰된 다른 유리한 측면은 레이저 파워를 증가시켜, 입자 생성율을 높이더라도, 나노입자의 크기는 유사하게 유지가 되어, 생산성을 높이는데 매우 유리함.
 - 그러나, 레이저 파워를 높일수록, Er를 포함한 (고온단열재 모사) 특정 원소의 함유량의 변화가 관측이 되어 (XRF 사용; X-Ray Fluorescence를 통한 원소농도 분석), 고온단열재를 위한 나노입자 생성 시에는 주의 요구됨.

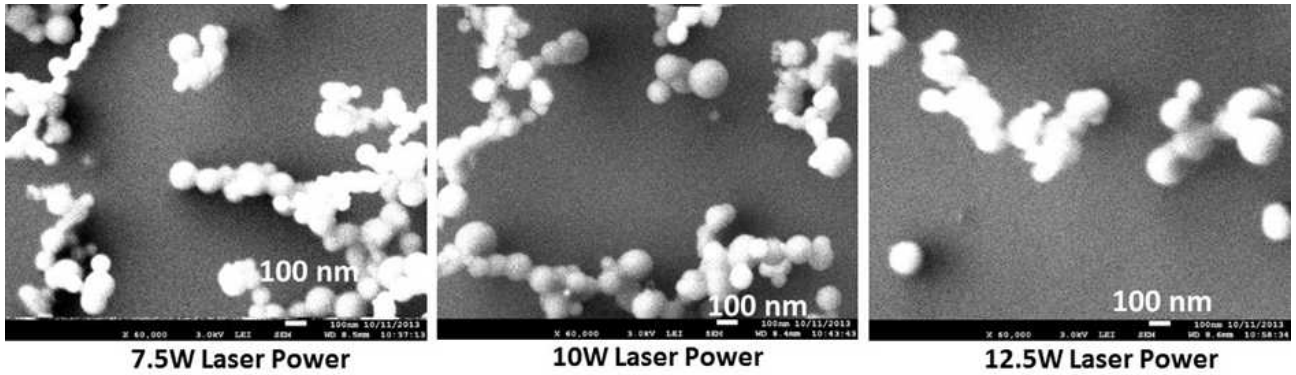


그림 9.4 적외선 (10.64 μ m 파장) CO2 laser에 의한 단일 유리 나노입자 생성 결과

- 근적외선 Femtosecond 레이저 기반 단일 나노입자 생성 실험 결과 (Femtosecond laser, 1,045nm, ~0.5W, PRF 1 MHz, 대기 중 실험, fused silica 및 Er이 함유된 fused silica 사용, 그림 9.5):
 - Femtosecond (또는 Picosecond) 레이저는 높은 intensity로 인해, Multi-photon 흡수 과정이라 불리는 비선형 흡수 과정을 통해, 유리나 산화물을 포함한 통상적으로 투명한 파장에 대해서도 흡수를 일으켜, 나노 입자 발생이 가능.
 - 극단적으로 짧은 열적과정으로 인해 생성된 나노 입자는 15 nm 직경의 평균 직경을 보이나, 함유 성분에 따라 차이를 보이는 경향 또한 관찰됨.
 - 전자회절 분석 결과, 어느 정도의 결정특성을 보이는 것은, 현재 실험 조건에서 1MHz의 높은 주파수의 Femtosecond laser를 가함으로 인한 냉각속도 저하를 가져 왔기 때문인 것으로 예상.
 - Femtosecond 레이저가 발생 나노입자의 크기를 줄이거나, 비결정 구조를 달성하여 단일특성 향상에 기여할 수 있는 유리한 측면은 있으나, 고가의 레이저 비용으로 저가의 응용분야에 적용하기는 힘들 것으로 예상됨.

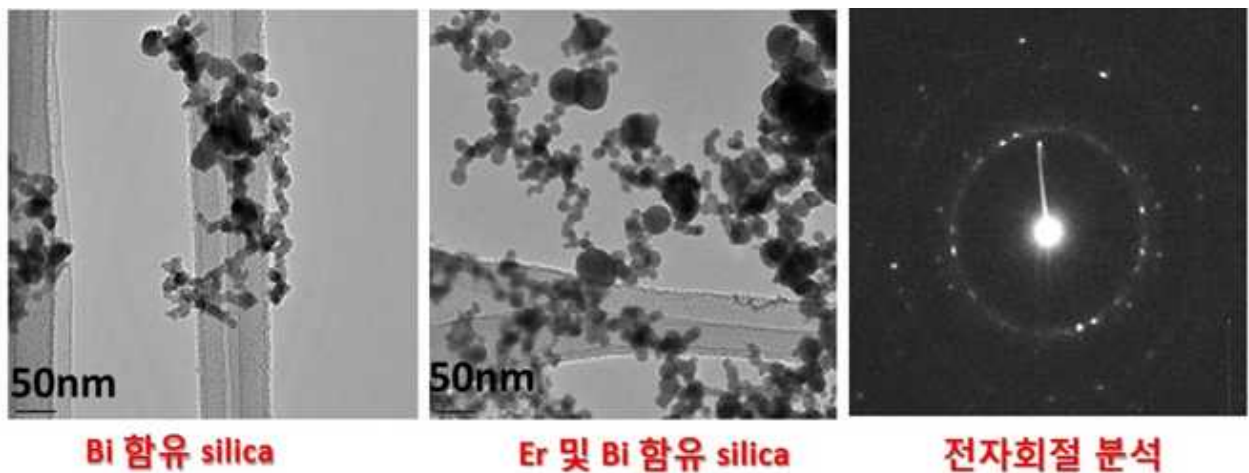


그림 9.5 근적외선 (1,045nm 파장) Femtosecond laser에 의한 단일 유리 나노입자 생성 결과

- 용매환경에서의 나노입자 발생 실험 결과 (Nanosecond laser (20ns), 355nm, ~3W power, PRF 100 kHz, 액체 상태의 물에 Bi 함유 bulk 유리샘플을 담근 상태로 입자 생성 실험 수행; 그림 3.1의 실험 개요도와 유사, 그림 9.6):
 - 액체 환경에서 발생 및 포집된 나노 입자는 50nm 미만의 크기로 훨씬 균일해진 분포를 보이며, 기체 환경에서와는 달리 생성된 나노 입자의 포집 효율이 거의 100%에 가까우므로 생산성 및 단일 성능 향상 측면에 매우 유리함.
 - 액체 환경에서 향상된 입자생성은 (i) 급랭효과로 인한 입자간의 agglomeration 방지, (ii) 생성된 입자

의 순환으로 인한 균일도 향상 때문인 것으로 예상됨.

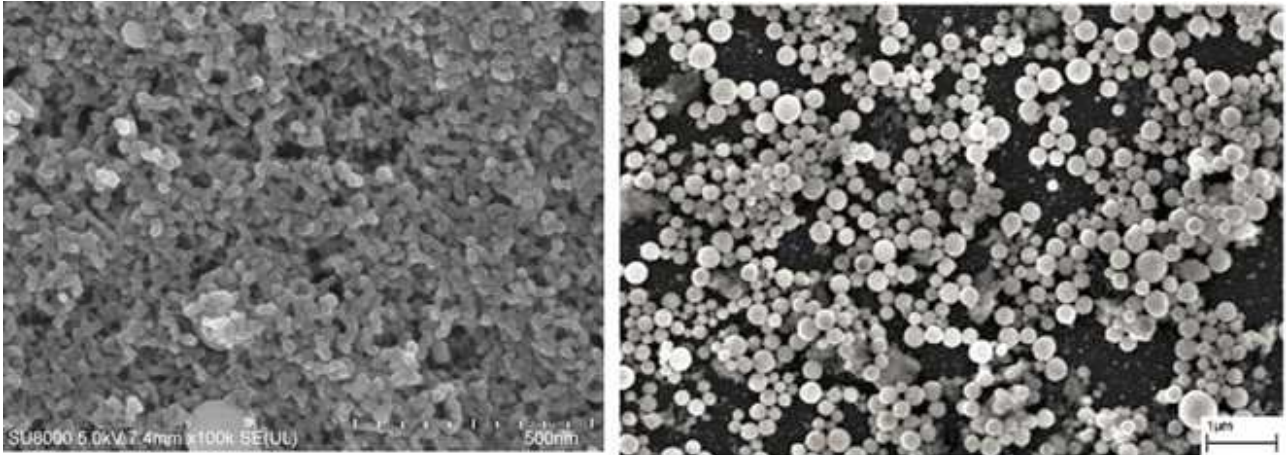


그림 9.6 액체환경에서 포집된 레이저 생성 나노입자. 현재 연구결과로 물 속에서 재확인된 우수한 나노입자 생성 경향 (왼쪽). 물+메탄올의 용매 내에서 산화물 나노 입자를 생성한 공동연구책임자의 기존 연구결과 (오른쪽; 태광양 기반 수소발생 촉매 입자 생성용도)

■ 레이저 기반 중공 단일 나노입자 생성 실험

● 중공 나노입자 생성 원리

- 버블 기반 조립 이론: 기존의 이론적 설명 중 액체 환경에서의 Laser Ablation 과정에서 생성되는 음압의 버블상태 (cavitation bubble)를 template으로 이용하여 중공 나노 입자의 생성할 수 있다는 관점이 있었으나, 수십 μ s 동안에 성장/붕괴하는 버블이, 상대적으로 훨씬 느린 속도의 나노 입자 조립을 허용할 수 없다는 판단이다.
- Kirkendall 효과 이론: 이 이론에 따르면 금속 혹은 반도체의 나노 입자를 산소가 공급되는 환경에서 열적평형 상태에 가깝게 충분히 느리게 가열할 시, core부에 있는 금속(혹은 반도체)이 외부에서 공급되는 산소와 산화반응을 일으키며, 이 경우 core의 물질은 점차 shell 쪽으로 확산 및 소모되면서 산화막 기반의 중공 나노 입자로 변환하게 된다(그림 9.7). 1차년도 레이저 기반 중공 나노입자 생성 실험결과로는 대부분 Kirkendall 효과와 유사한 경향을 보이나, 이를 구체적으로 확인하기 위해서는, 펄스 레이저로 인한 매우 짧은 시간의 고온조건에서 일어난다는 측면에서, 국부적 고온상태에서 증가된 확산 및 반응 속도의 영향을 정밀하게 따져볼 필요가 있다.

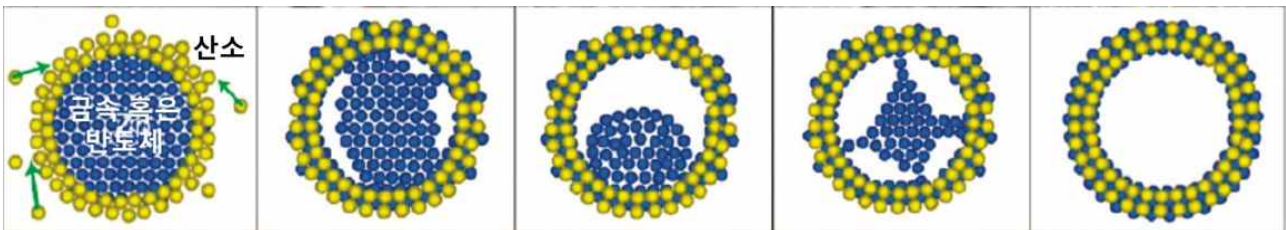


그림 9.7 Kirkendall 효과에 의한 금속 (혹은 반도체) 나노입자가 산소공급 환경에서 산화막 기반 중공 나노입자로 변화되는 개념도. 자료출처 Niu 2010

- Core 용융 (Melting) 및 분사 (Injection); 제안 이론: 앞서 설명한 Kirkendall 효과 이외에, 펄스 레이저에 의한 매우 짧은 가열시간 동안 국부적으로 매우 높은 온도에 도달할 수 있다는 점을 고려할 때, 펄스 레이저 기반 중공 나노입자 생성은 추가적으로 다른 메커니즘에 영향을 받을 가능성이 충분히 존재한다. 한 가지 가능한 예로, 산소가 공급되는 환경에 금속 (혹은 반도체) 나노 입자가 초기의 산화막 과정을 거친 후, 펄스 레이저로 인한 core 부가 급격히 용융될 시, 액상의 core 물질이 급격히 팽창과정을 거치면서 얇은 산화막을 뚫고 분사됨으로써, 산화막 기반 중공 나노입자를 생성할 수가 있다. 이러

한 가능성은 공동연구책임자가 개발한 투과전자현미경 기반 실시간 레이저 물질 가공 프로세스의 모니터링하는 장비를 통해 확인되었으며 (그림 9.8), 실제 레이저 기반 중공입자 생성 원리의 일부분을 담당할 것으로 기대된다. 특히 상대적으로 Kirkendall 효과만으로는 쉽지 않은 큰 나노 입자에 관한 중공입자 형성도 가능하게 할 수 있으며, 또한 결과적으로 매우 얇은 산화막 기반 중공입자를 생성함으로써 단일성능을 극대화시킬 수도 있다. 제안된 원리는 그림 9.8에서 보여진 바와 같이, 미리 형성된 shell부의 산화막이 core의 용융 및 분사 과정을 버틸 수 있을 만큼 강하거나, 산화막 자체가 다공성 구조를 가지는 경우에 실제적으로 이루어질 수 있다.



그림 9.8 공동연구책임자가 개발한 관측 장비 (투과전자현미경상에서 실시간으로 레이저 물질 가공과정을 모니터링할 수 있는 시스템)를 이용하여, 새로운 중공 나노입자 생성의 원리를 밝혀낸 실험적 증거; Core에 있는 금속이 레이저로 인해 용융되고 얇은 산화막을 통해 분출된 후, 산화막 기반 중공나노구조가 만들어질 수 있음을 실험적으로 증명함.

● 레이저 기반 중공 나노입자 생성 실험 조건

실험개요: 벌크 형태의 금속 물질들로부터, 가용한 다수의 레이저 조건으로 중공 단일 나노 입자 생성 실험을 수행

- (i) 사용 금속 bulk 물질 (순도 99.9% 이상): Co 및 Cu. (Ni, Al, Si 등은 진행 중)
- (ii) 사용 용매: 물, 물+에탄올; 에탄올을 섞는 이유는, 물만을 사용하는 경우 대비, 전반적인 core 물질 확산 및 산화 속도를 하향 조정함으로써 Kirkendall 효과 유도.
- (iii) 사용 레이저 소스: 1,064nm 파장을 주로 사용함. 이는 대부분의 산화막에는 투명하고, core 금속에는 흡수가 되는 파장으로, 바람직한 Kirkendall 효과를 유도하기 위함 (예를 들어, Copper의 산화물은 조성에 따라 532nm 파장에는 불투명한 경우가 있어 중공입자를 형성하게 될 산화막을 파괴할 가능성이 있음).

- Nanosecond laser (4-6ns), 1,064nm wavelength, 200mJ pulse energy, 20Hz
- Nanosecond laser (20ns), 1,064nm, ~30W power, pulse frequency 100 kHz
- Nanosecond laser (20ns), 532nm, ~3W power, PRF 100 kHz; 비교용도
- Continuous wave laser, 1,064nm, ~30W power; 비교용도

(iv) 레이저 생성 중공입자 확인 방법: STEM (Scanning Transmission Electron Microscope)에 의해 투과전자현미경 image로 확인함. STEM은 SEM (주사전자현미경)을 기반으로 전자 detector를 투과 위치에 설치하여 투과 image를 얻는 장치로, 본격적인 TEM에 비해 분해능이나 image quality는 떨어지나, 다수의 레이저 및 고체/용매 조건의 조합에 따른 중공 나노 입자 생성 여부를 훨씬 편리하고 신속하게 확인할 수 있어, 초기에는 STEM에 의존함.

● 레이저 기반 중공 나노입자 생성 실험 결과 #1 (선택된 일부 결과들)

- Co (Cobalt) bulk 샘플 기반: 물+에탄올 (5:1) 용매 조건하에서 레이저로 중공 산화물 나노 입자 (Co Oxide)를 생성함 (그림 9.9).
- 그림 3.9의 왼쪽 사진의 경우에 관한 내용으로, 더 작은 나노 입자가 중공입자로의 변환 효율이 더 높다는 점은, Kirkendall 효과가 지배적으로 작용했음을 보이는 결과로 해석됨 (고전적인 확산 및 반응

원리에 의해 더 큰 나노입자가 중공입자를 형성하는데 요구되는 시간은 입자 사이즈에 대해 exponentially 증가하는 경향).

- 그림 9.9의 오른쪽 사진에 보이는 경우에 관한 내용으로, 주변의 작은 나노 입자보다 100nm 급으로 훨씬 큰 나노입자가 우선적으로 중공입자로 변환되었다는 점은, 레이저에 의한 core 물질의 용융 및 분사 메카니즘이 더 지배적으로 작용했음을 보이는 결과로 해석되며, 또한 이 경우 상대적으로 중공입자의 두께가 얇아짐도 보임.

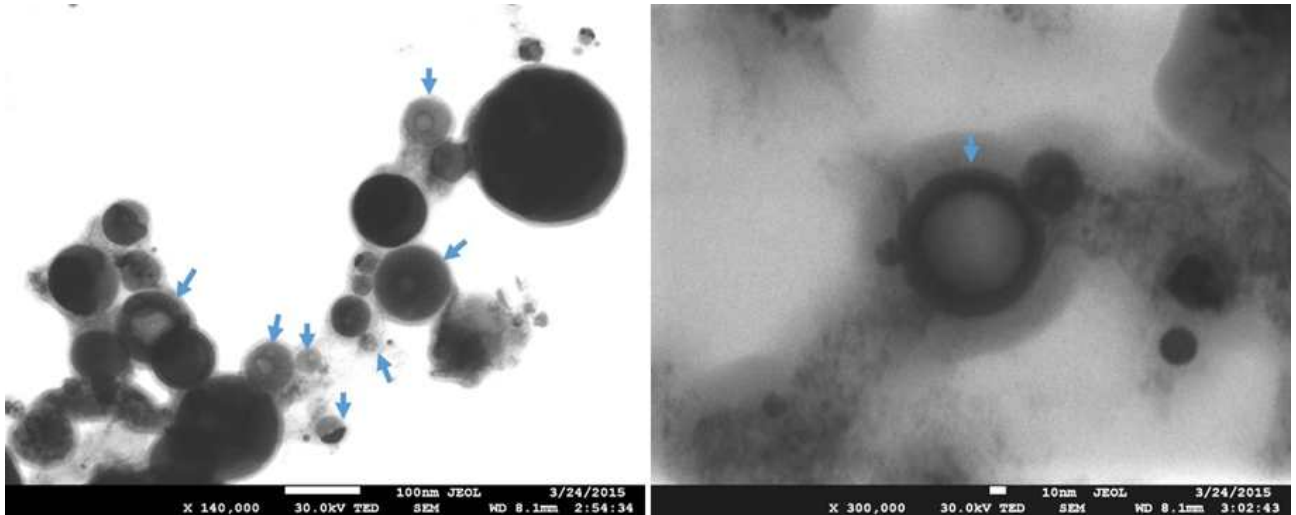


그림 9.9 Co bulk 샘플로부터 물+에탄올 (5:1) 용매 조건하에서 레이저로 생성된 중공 산화물 나노입자 (Co Oxide). 중공입자들은 화살표로 표시되어 있음. (왼쪽사진) Kirkendall 효과가 지배적인 경우, (오른쪽 사진) 레이저에 의한 core 용융 및 분사 메카니즘이 지배적인 경우로 해석됨.

● 레이저 기반 중공 나노입자 생성 실험 결과 #2 (선택된 일부 결과들)

- Copper bulk 샘플 기반: 물+에탄올 (1:5) 용매 조건하에서 레이저로 중공 산화물 나노 입자 (Cu Oxide)를 생성함 (그림 9.10).

- Cobalt에 비해 Copper의 경우가 중공입자 생성율이 월등히 낮게 관측이 되었는데, 근본적인 이유는, Copper 나노 입자의 표면에서의 산화 반응 진행 속도가 월등히 빨라, core로부터 진행되어야 할 상대적으로 느린 Kirkendall 프로세스 (즉, core부의 Copper를 shell 영역으로 확산시킨 후 및 산화반응 유도)의 속도를 초과하게 되기 때문으로 예상된다. 그 결과 지속되는 다음 레이저 펄스들에 의해 표면 위주로 형성된 산화 및 더 작은 단순 산화물 입자들로 쪼개지는 현상으로 마무리된다 (그림 3.10의 매우 작은 나노 입자들이 그 결과로 생긴 단순 산화물 입자들에 해당함).

- 따라서, Copper에 대해서는 일정 부분의 에탄올 등의 환원 촉진 용매를 물에 첨가하여, 전반적인 산화 반응 속도를 늦추어야만 Kirkendall 효과를 유도할 수 있게 되고, 20% 정도(체적비)의 에탄올 첨가로 중공 산화물 나노입자의 생성이 가능함을 확인하였다.

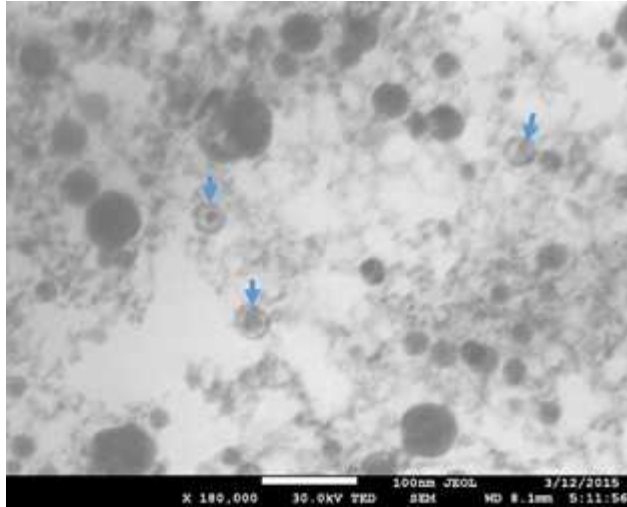


그림 9.10 Cu 벌크 샘플로 물+에탄올 (1:5) 용매 조건하에서 레이저로 생성된 중공 산화물 나노입자

- 이상으로 레이저 기반 중공 나노 입자의 생성이 가능함을 보였고, 또한 실험적 증거로 새로운 원리도 규명하였다.

● 레이저 기반 중공 나노 입자 생성 개선 방안: 생성된 중공 나노 입자를 기반으로 실제적인 초단열재의 제작으로 연결하기 위해서는 생산성의 향상이 다음의 방안을 통해 추진될 필요성이 있다:

- 중공입자 분리 과정: 대부분의 기존 나노 입자 생성 공정에서도 공통으로 적용되는 바와 같이, 원심 분리 등의 과정으로 동일한 특성 (크기, 중공 여부)의 입자들만을 선택적으로 분리해 내는 절차를 밟아야 한다. 통상 이러한 목적의 분리 절차 이전에, 용매에 계면활성제를 첨가한 상태에서 sonication 과정 (초음파를 가하는 과정)을 통해 서로 부착된 나노 입자들의 떼어 내는 과정이 선행된다.

- 고순도 (high purity) 공정 개발: 실질적인 생산성 향상을 위해서는 앞서 언급된 사후 분리 과정뿐만 아니라, 레이저 중공 입자 생성 공정 자체의 순도 (purity)를 높여야만 한다. 이를 위한 구체적인 개선 방안들은 다음과 같다.

(i) Core 입자의 균일도 개선: 중공 입자로의 변환 과정 이전에, 먼저 일차적으로 레이저로 생성된 core 나노 입자들의 균일도를 향상시켜야 한다. 이 과정은 기본적으로 앞서 설명한 단순 나노 입자의 균일도 향상 전략과 유사하다 (그림 9.3-9.6). 다만, 이미 그림 3.6에서 같이 액체 내에서 나노 입자를 생성했음에도 불구하고 균일도가 상대적으로 떨어졌던 이유는, ablation 중인 bulk 샘플의 지속적인 raster scan 과정이나, 이미 생성된 나노 입자들의 균등한 2차적 레이저 가열을 위한 조치를 통해 개선이 가능한 사항임.

(ii) Core 입자 생성 및 중공 나노 입자 변환 과정의 체계적인 개별 제어 전략: 수행한 실험 조건은, core 나노 입자 생성 및 중공 나노 입자 변환의 두 과정이 사실상 혼재되어 있던 상태로, 그 두 단계를 연속적으로 흐르는 유로를 이용하여 각 단계에 적합한 체계적인 개별 컨트롤을 수행함으로써 중공 나노 입자의 순도를 향상시키는 전략을 고려하고 있음. 선택적으로, 첫 단계로 생성된 core 나노 입자를 별도의 원심분리 과정을 통해 순도를 더욱 높이는 전략도 동시에 생각할 수 있다.

(iii) 기본 벌크 물질 및 용매에 따른 최적화 전략

(iii-1) 안정적 산화 경향의 기본 벌크 물질에 관한 전략: 그림 9.9에서 보여진 바와 같이 Co와 같은 안정적 산화 경향의 기본 벌크 물질로 중공 입자를 생성할 시에는, 매우 넓은 범위의 core 나노 입자 크기 분포 또는 용매 선택에 대해서도, 중공 입자 변환 효율이 민감하지 변하지 않아 장점으로 작용한다. 하지만, 역으로 이러한 측면이 넓은 범위의 나노 입자 크기에 관한 선택성이 떨어지는 부정적인 요소로도 작용할 수 있으므로 (그림 9.9의 결과 참조), (ii)에서 설명한 첫 단계인 core 나노 입자의 균일도를

항상 절차를 선행함으로써 최종 중공 나노 입자의 순도를 극대화시킬 수 있다.

(iii-2) 불안정한 산화 경향의 기본 벌크 물질에 관한 전략: 반면 그림 9.10에서와 같이, Copper와 같은 불안정한 산화 경향의 물질에 대해서는 산화 반응 속도를 용매 성분 조정을 통하여 조정하는 추가적인 고려가 필요하나, 이 과정을 통해 중공 입자 변환의 선택성을 보장할 수 있는 장점이 발생한다. 경제성과 수급 균형 측면에서 유리한 Copper나 Nickel와 같은 물질이 이 범주에 속하므로 큰 중요성을 가지는 측면이다.

(iii-3) 기타 다른 벌크 물질에 관한 전략: 앞서 설명한 바와 같이, 경제성 및 수급 균형 측면과 함께 상온에서의 단일특성이 우수한 실리카 유리 기반 중공 나노 입자의 생성을 위해서는, 실리콘 벌크 물질에 관한 테스트가 중요한 과제이다. 특히, 레이저 기반으로는 실리카 중공 나노 입자를 생성했다는 보고가 현재까지는 없고 다만 shell 부위에 얇은 산화막 형성에 관한 보고는 있다. 실리콘 물질에 관해 비교적 잘 이해가 되어 있는 확산 및 산화 반응 과정의 정밀한 제어를 통해 중공 입자를 생성할 수 있다면, 논문 및 지재권 확보에 매우 유리한 측면이 될 수 있다. 추가적으로 알루미나 (Al_2O_3) 또한 단일특성이 우수하므로, 알루미늄(Al) 벌크 물질을 기반으로 중공 및 비결정질 구조 측면에서의 최적화를 수행할 가치가 있다.

9.2. 단일용 나노 중공입자 제작공정 개선

단일용 중공 나노입자 제작 공정의 생산성 향상을 통해, 실질적인 단일재 제작에 활용함을 목표.

■ 실리카 단일 나노 중공입자 제작공정 개발

- 연구목적 : 일반 건축물에서 주로 요구되는 상온 단일특성은 유리의 일종인 실리카 (Fused Silica)가 가장 우수한 범주에 속하며 또한 실리카가 원재료 수급에도 잇점이 있음을 고려하여, 레이저가 결합된 화학적 방법으로 실리카 나노 중공입자의 제작을 추진하였다.

- 제작 방식 개요 : 화학적 방법에 의거한 실리카 중공입자의 제작을 위해서는 실리카 shell이 성장할 구형의 나노 template이 일차적으로 요구되는데, template 종류에 따라 Hard Template 과 Soft Template 방식이 있다. Hard Template 방식은 구형 Polystyrene (PS) 나노입자를 먼저 생성한 후, 그 위에 실리카 shell 합성을 거친 후, 최종적으로 PS core를 제거함으로써 중공입자가 완료되는 3단계 공정이다. 반면, Soft Template 방식은 실리카 중공입자 공정시 적합한 유기용액의 혼합으로 나노액적 형태의 soft한 (즉, 임시로 존재) template을 형성함으로써, Hard Template 방식에서와 같이 template 제작의 이전공정 및 core 제거의 후속공정이 불필요한 방식이므로, 본 연구에서는 Soft Template 방식에 중점을 두고 생산성 향상을 위한 레이저 조사를 결합하는 방안을 추진하였다.

- 상세 공정 : Soft Template 공정은, PAA를 ethanol과 혼합한 ammonium hydroxide에 용해시킨 후, TEOS aliquots를 1시간 간격으로 10시간 정도 공급하면서, 상온에서 stirring (500 rpm) 과정을 거치면 합성이 이루어지고, 이후 deionized water

로 원심분리를 해서 세척과정을 거치면 완료가 된다. 본 연구에서는 레이저 (20W 급1064nm 파장의 Continuous Wave 레이저를 조사함으로써, 합성 시간이 감소하는 경향을 일차적으로 관측하였으며, 향후 다양한 레이저 파장과 파워를 이용하여 최적 향상조건을 탐색할 계획이다). STEM (Scanning Transmission Electron Microscope)으로 가시화된 실리카 나노 중공입자를 그림 9.10 에서 볼 수 있으며, 생산성 또한 우수함을 확인하였다. 최적 레이저 조건 탐색 및 추가적인 순환유동이나 agitation 등에 의해 생산성을 더욱 향상시킬 수 있을 것이 기대된다.

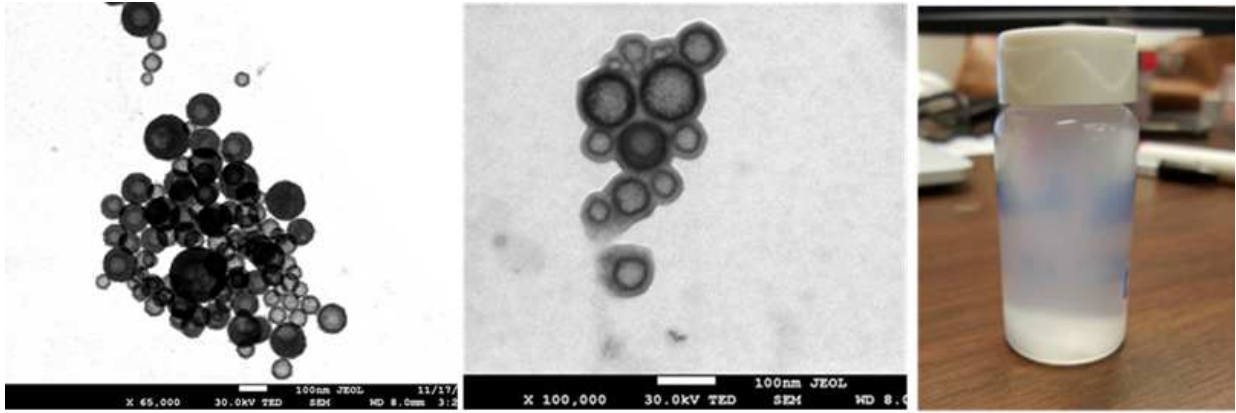


그림 9.10. 생성된 실리카 나노 중공입자의 STEM 이미지 및 제작된 고생산성의 중공입자 솔루션

■ 금속 산화물 기반 고온 단열 나노 중공입자 제작공정 개선

- 목적 및 개요 : 본 과제의 최종목표인 건축물용 단열재의 생산성을 최적화 단계 이전에도, 고부가가치의 고온 단열재 시장진출의 추진을 위해서는 고온 단열특성에 제한이 있는 실리카 이외에도 고온특성이 우수한 금속 (혹은 반도체) 산화물 나노 중공입자의 제작이 필요하다. 이러한 맥락에서, 원리가 검증된 레이저 기반 금속 산화물 중공입자 제작 공정의 생산성 및 균일도 향상을 위해 순환유동을 결합한 방식을 테스트하였다.

- 기존 기술의 문제점 : 레이저 ablation 기반 중공 나노입자 생성 결과에 따르면, 중공 금속 산화물 나노 중공입자 생성은 통상 금속 나노입자 일차적으로 발생시킨 후, 입자의 이차적인 산화과정을 통해 core부의 물질을 shell 부분의 산화막 형성을 위해 이동시키는 과정으로 완료하거나 (Kirkendall 효과), Core의 급격한 2차 가열로 용융 (Melting) 및 분사 (Injection) 과정을 거쳐 형성이 될 수 있다. 기초적인 관점에서 보면, 레이저를 기반으로 안정된 중공 나노입자가 생성되는 조건이 대부분 Kirkendall 효과와 매우 유사한 경향을 보이거나, nanosecond laser로 유발된 금속 입자의 가열지속시간은 마이크로 초 정도에 불과한 것을 감안할 때, 통상 매우 느린 가열과정을 기반으로 하는 Kirkendall 효과로 단순히 설명하기에는 무리가 있어 기초레벨의 연구가 필요하다. 실용적인 생산 측면에서도, 정확한 생성원리를 파악하지 못하는 상태에서 생성된 중공입자의 균일도 및 생산성을 높이는 데는 한계를 피할 수가 없게 된다. 레이저 기반으로 입자를 생성시, 레이저로 급격히 가열된 물질의 일부는 다음 레이저 펄스의 경로 외부에 분포하나 많은 다른 부분은 레이저 경로상에도 분포되게 되어, 결국 2차 혹은 그 이상의 매우 불균일한 추가 가열과정을 거치게 되고 따라서 균일도 및 생산효율성을 저해하는 주된 요인으로 작용하게 된다. 더욱 복잡한 현상으로, 레이저 조사로 인한 bulk 샘플로부터의 물질의 분출은 나노초 이전부터 시작이 되므로, 심지어 단일 나노초 레이저펄스의 조사에 의해서도 분출된 물질의 2차 가열이 발생할 수 있다.

- 기초연구 및 생산성 향상을 위한 실험장치 구성 : 본 연구에서는 nanosecond laser를 사용하여, 단일 레이저 펄스 및 제어된 다수의 레이저 펄스로 생성되는 입자특성을 파악할 수 있는 기초레벨의 연구를 수행하였다. 실험장치 구성은 그림 9.11에 보이는 바와 같이, 용매를 Syringe 펌프를 이용하여 bulk 샘플이 담긴 컨테이너에 일정한 유량으로 공급하고 용매의 높이를 일정하게 유지하는 상태에서 (bulk 샘플 표면으로부터 2mm), 노즐 및 Peristaltic 펌프를 사용하여 단일 혹은 다수의 레이저 펄스로 발생된 나노입자를 입자발생 영역으로부터 직접 채취한 후 비커에 지속적으로 모으는 장치이다. 균일한 입자발생 조건 (일정한 용매 높이)을 위해 채취하는 유량을 용매 공급 유량과 동일하게 조정하였다. 이 경우 단일 레이저 펄스에 의한 입자의 지속적인 고생산성의 포집을 위해서는 모션 스테이지로 샘플 및 샘플 컨테이너를 discrete한 위치로 이동해 가며, 레이저 및 펌핑을 동기시키는 상태로 채취하며, 유사한 방

식으로 레이저의 burst mode를 사용하여 다수 레이저 펄스의 인가도 정밀하게 제어할 수 있다. 좀 더 기초적인 레벨의 단일 혹은 제어된 숫자의 레이저 펄스로 인한 나노입자를 채취하기 위해서는, 그림에 표시된 Peristaltic 펌프 대신 pipettor를 설치하여 발생된 나노입자를 발생된 영역에서 정밀하게 채취하여 TEM Grid에 도포하여 단일 혹은 제어된 숫자의 레이저 펄스에 의해 생성된 나노입자의 특성을 분석하였다.

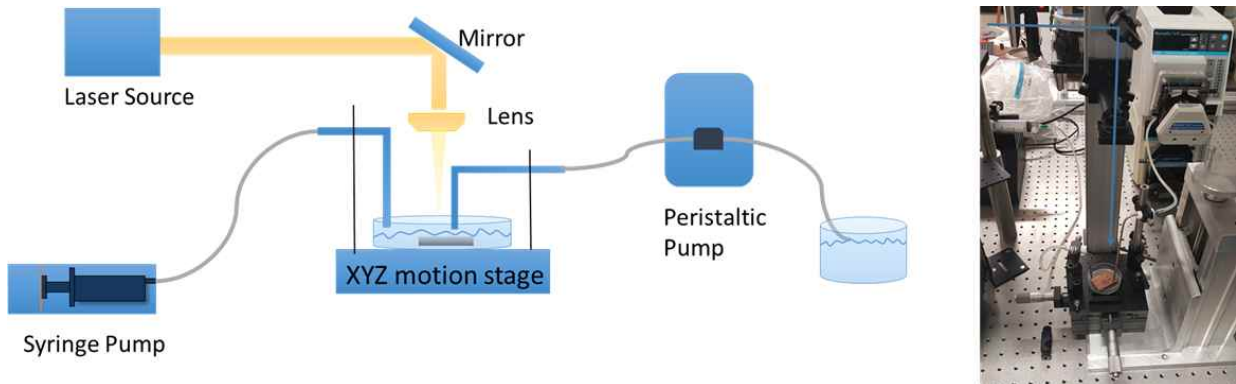


그림 9.11. 개선된 레이저 기반 금속산화물 중공 나노입자 생성 장치.

- 추가적인 중요 실험 조건 : Co bulk 샘플을 물 혹은 물과 에탄올의 혼합용액 (에탄올의 혼합은 산화 속도를 하향 조정하여 바람직한 Kirkendall 효과 유도하기 위함)에 담근 후, nanosecond laser 펄스 (4-6ns 펄스폭, 1,064nm 파장, 최대 200mJ 펄스에너지, 최대 20Hz 주파수)를 가하였다. 1,064nm 파장은 과정 중에 형성되는 산화물 shell에는 투명하고 금속 core에는 지속적으로 선택적 흡수를 유발하여 안정적인 Kirkendall 효과를 유도하기 위함이며, 샘플 표면에서의 레이저 빔 사이즈 즉 나노입자 발생 영역의 크기는 고생산성을 위해 포커스 없이 5mm 직경의 영역으로 유지하며 최대 펄스에너지에 근접한 조건을 사용하였다.

- 중공 Co Oxide 나노입자 생성 실험 결과 (선택된 일부 결과)

- 개선된 장치로 수행한 결과들 중 가장 주목할 만한 사항은, 그림 9.12(a)에서 보듯이 단일 나노초 레이저 펄스에 의해서도 중공입자가 형성이 가능하다는 것을 확인한 것으로, 이는 학계에 알려진 바가 없는 본 연구를 통해 밝혀진 새로운 현상이다. 현재까지의 학계에 알려진 관점은 일반적으로 수 - 수십 분간의 공정시간으로 수천 - 수만 개의 레이저 펄스를 가함으로써 초기에 발생된 금속 core의 점진적인 산화 과정 (Kirkendall effect)을 통해서 이루어진다는 관점과는 매우 차이가 나는 현상이다.

- Bulk 샘플로부터 물질의 분출은, 레이저를 가한 지 대략 10-100 피코초부터 시작되므로 (thermal 과정에 의한 분출 개시 시간), 단일 nanosecond 레이저 펄스를 가할 경우에도 이미 분출된 물질이 펄스 폭 내에서 레이저에 의한 2차 가열이 가능하게 되고, 이러한 2차 가열 효과가 중공입자 형성을 유발할 수 있는 주된 소스로 설명을 할 수 있다. 특히, 입자발생 영역이 수 mm인 조건에서는 물질 분출이 레이저 조사 방향을 향해 1차원 팽창 과정을 거치게 되어, 대부분의 분출 물질은 단일 펄스의 경우에도 2차 가열을 거치게 되어 변환 효율 향상에 기여하게 된다.

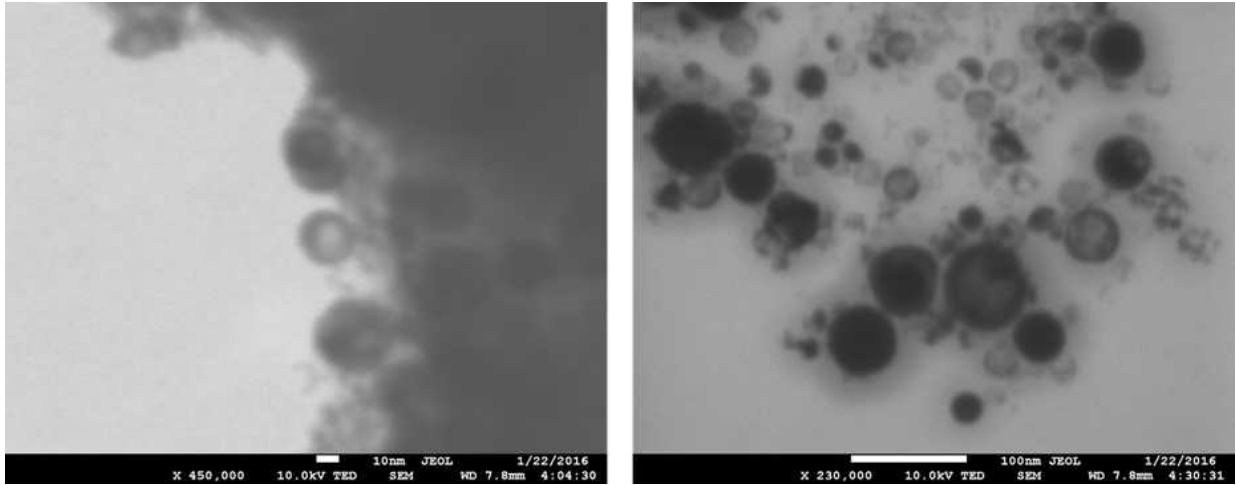


그림 9.12. 레이저 기반 금속산화물 중공 나노입자 생성 결과. (왼쪽) 단일 레이저 펄스에 의한 결과, (오른쪽) burst 모드에 의한 10 펄스를 가한 결과

- 결국 기존 연구들은 낮은 펄스 에너지에 기반한 수천-수만 펄스를 가함으로써 중공입자를 제작한 경우이나, 본 연구에서의 결과와 같이 적절한 레벨의 높은 펄스 에너지를 인가하는 경우에는 단일 펄스에 의한 2차 가열 효과로도 중공입자 형성이 가능하고 입자 발생을 또한 훨씬 높게 되어 생산성을 극단적으로 높일 수 있는 조건에 해당한다. 이 경우 모든 입자들이 단일 펄스를 기반으로 중공입자로 변환되지는 않아 추가적인 펄스가 필요하나 요구되는 펄스수는 여전히 작아 고생산성 과정에 해당한다.

- 다만, 높은 레이저 펄스 에너지들의 중첩을 통한 입자 생성과정이므로 높은 중공입자로의 변환효율을 달성하기 위해서는 주의가 요구된다. 기본적으로는, 근적외선 (1064 nm) 파장을 사용함으로써, 변환되지 않은 금속 core부에 관해서는 선택적 레이저 흡수로 지속적 가열조건을 유지하고, 변환된 금속 산화물 shell 부는 레이저에 투명하여, 중공입자 형성 과정은 완료시 self-termination 이 되는 과정으로, 적절한 레벨의 펄스 에너지의 추가 펄스로 변환효율을 지속적으로 높일 수 있는 유리한 상황이 된다. 또한, 초기의 펄스들에 의해 발생한 나노입자들의 펄스중첩 균일도를 향상시키기 위해 용매 내에서 입자들의 확산이 일어나기 전에 burst 모드로 다수의 레이저 펄스들을 가하였다 (그림 9.12에 burst 모드로 10 펄스를 가해 변환효율을 향상시킨 결과 표시).

- 중공 나노입자의 생산성, 변환효율, 균일도를 더욱 향상시키기 위해 고안되어 현재 진행 중인 방안은, (i) Gaussian profile인 레이저 빔을 top-flat한 profile로 대체함으로써 core에 해당하는 생성 금속 나노입자의 크기 균일도를 일차적으로 향상시키고, (ii) 일차적인 변환효율 및 생산성의 극대화를 위해 burst 모드에 의한 펄스 중첩을 앞서 설명한 (그림 9.12) 순환유동 및 샘플 스캔과정을 통해 지속적인 채취 방식을 사용하며, (iii) self termination 과정에 의한 중공입자로의 변환을 더욱 안정화시키기 위해 이차 유동회로와 연결하여 추가적인 레이저 펄스의 조사로 마무리하는 것이다; Provisional 특허 제출 사항 (그림 9.13에 제안된 방식의 공정도 표시)이며, 현재 더 넓은 범위의 내용을 포함하여 공동 Provisional 특허로 추진 중. 그 이후 계면활성제 첨가 및 원심분리 등의 과정을 통해 최적의 중공입자의 채취로 공정을 마무리하게 된다.

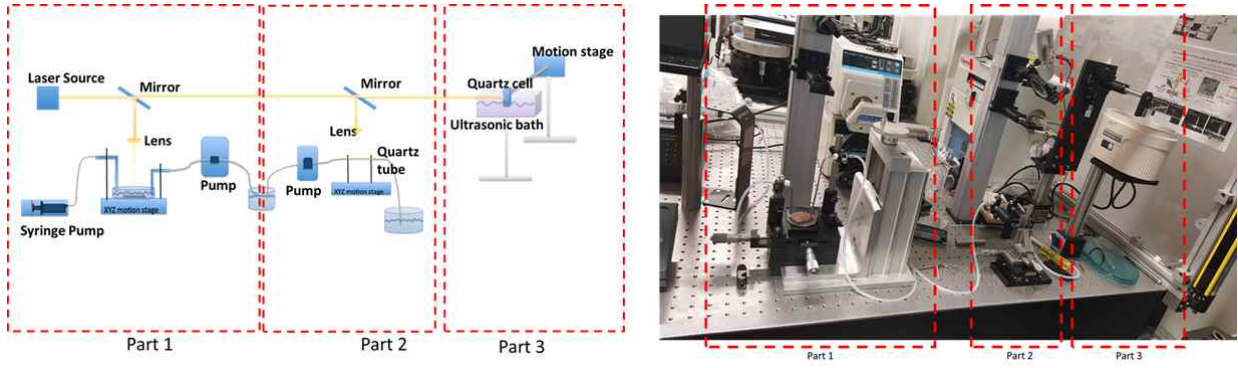


그림 9.13. 개선된 방식의 레이저 기반 중공 나노입자 생성 공정도

10. 레이저 기반 마이크로-나노 입자간 접착기술 개발

단열 나노입자들을 마이크로 중공입자에 접착함으로써 통해 고성능의 초단열 소재 개발에 기여하기 위한 연구를 수행하였다. 그림 10.1에 나와 있는 바와 같이, (i) 미리 생성된 나노 중공입자를 마이크로 중공입자에 부착하는 방식과 (ii) 마이크로 중공입자에 직접 나노물질을 성장하는 두 가지 방식을 추진하였다. 주관연구기관과의 효율적인 공동연구를 위해, 주관기관에서 단열 복합재료 제작의 기반으로 삼고 있는 동일한 마이크로 중공입자 (3M사의 k1입자; 실리카 단열 마이크로 중공입자)를 입수하여 테스트를 진행하였다.

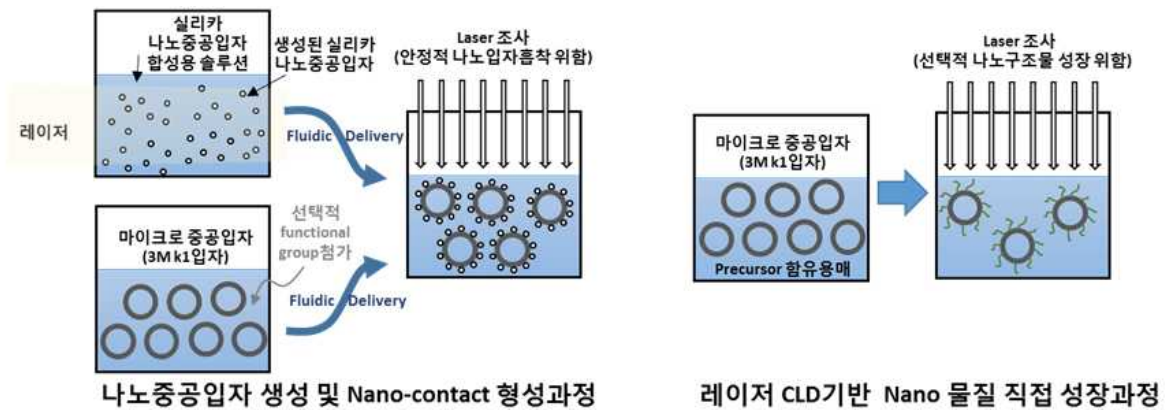


그림 10.1. 레이저 기반 마이크로-나노 접착 공정도. (왼쪽) 마이크로 중공입자-나노 중공입자 접착, (오른쪽) 마이크로 중공입자에 나노와이어 직접성장

10.1. 마이크로 중공입자-나노 중공입자 접착: 접착할 나노입자로 9.2절에서 기술된 화학적 방법으로 합성된 실리카 나노 중공입자를 선정하고, 마이크로 입자와의 효율적인 접착 방안을 모색하였다.

■ 사용된 바인더/희석제 및 마이크로 중공입자 사양

- PMMA (Poly methyl methacrylate) 바인더를 0.5%의 농도로 아세톤으로 희석하여 사용
- CMC (Carboxymethyl Cellulose with MV 400000 from MTI Corp)은 0.15wt%의 농도로 물에 dissolve하여 사용
- K1 마이크로 중공 입자 (3M Company 제품)를 추가적 표면처리 과정 없이 바인더와 혼합하여 사용

■ 마이크로 및 나노 중공입자들의 단순 접착 : 마이크로 및 나노 중공입자들을 각각 DI water에 disperse한 후, 두 솔루션의 혼합 과정을 통해 마이크로-나노 접착을 진행하였다. 주된 난점은 단열용 중공입자와 용매의 밀도차 (실리카 중공입자들의 밀도가 용매에 비해 10-20% 수준으로 현저히 낮음)로 인해 중공입자들 부유물 형태로 분리가 발생하는 것이다. 이러한 밀도차를 극복하기 위한 방안으로, 초음파 혹은 vortex shaker를 사용하여 지속적인 혼합을 촉진하였다 (그림 10.2). 초음파가 역으로 입자간의 분리를 유발할 수 있어, 비교적 낮은 파워의 초음파를 인가함으로써, 일단 접착된 마이크로-나노 입

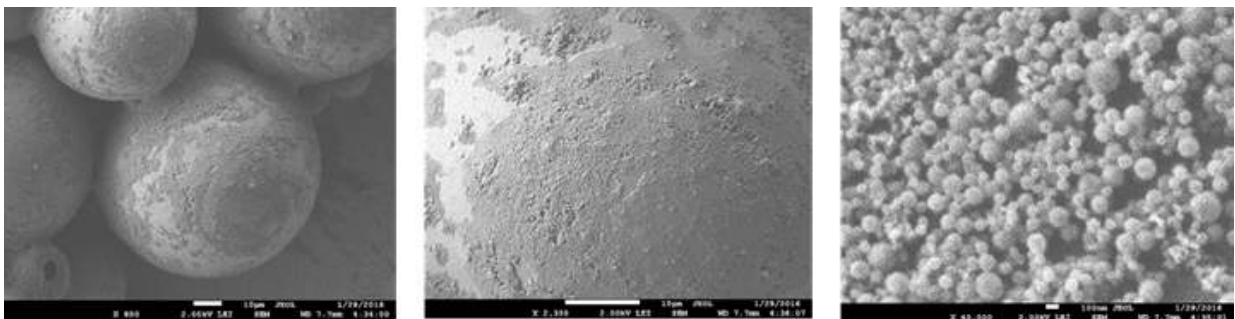


그림 10.2. 실리카 마이크로 중공입자에 실리카 나노 중공입자를 고농도로 접착한 결과 (왼쪽부터 오른쪽까지 점차 확대한 이미지).

자는 효율적으로 유지가 될 수 있음을 파악하였다. 특이사항으로 나노 중공입자들의 cluster가 마이크로 중공입자간 bridging 구조로 최소 접촉을 가능케 하는 경향을 보이는데, 이는 용매의 증발과정에서 작용

하는 모세관 현상으로 유발된 현상으로 판단된다. 단열성능 및 나노입자 재료비 감소에 기여하는 측면이나, 바인더나 추가적인 열처리 없이는 기계적 강도 측면에서 문제가 있을 것으로 평가되었다.

■ 마이크로 및 나노 중공입자간의 단순접착 후, 바인더를 이용한 복합재료 경향 평가 : 단순접착 방식에 의거 제작된 복합재료의 기계적 강도를 향상시키기 위한 방안으로, 마이크로 및 나노입자간 단순접착 공정 후, 희석된 바인더 솔루션에 혼합하여 코팅하는 방식을 테스트하였다. 그림 10.3에 5%의 PMMA를 아세톤에 희석한 바인더 솔루션을 기반으로 복합재료 제작한 예가 나와 있다(레이저 조사를 통한 접착력 향상까지 시도한 결과). 예상한 바와 같이 기계적 강도의 경향은 확인되었으나, 나노중공입자의 대부분이 바인더로 덮이게 되어, 최소 열전달 면적 및 포논 산란에 의한 단열성능향상 차원에서 나노중공입자의 역할을 효과적으로 살리지 못하는 구조로 판단이 된다.

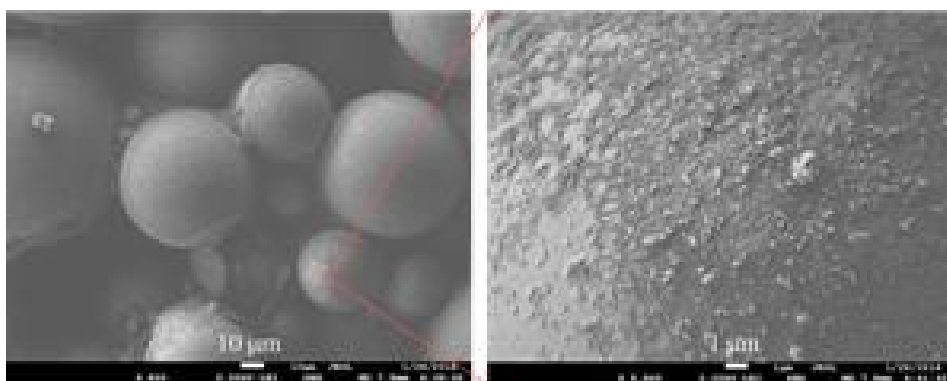


그림 10.3. 희석된 유기용액 및 레이저 조사 결과로 접착된 마이크로-나노 단열 실리카 중공입자.

■ 마이크로 및 나노 중공입자를 희석된 바인더에 먼저 혼합 후 제작된 복합재료 특성 평가 : 최소 접촉부에서의 나노중공입자의 특성을 살리면서 (즉, 마이크로 중공입자간 최소 바인더 접촉부에, 나노 중공입자를 선택적으로 위치시켜 추가적인 포논 산란 유발하는 구조), 기계적 강도를 동시에 가능하게 하는 방안으로, 마이크로 및 나노 중공입자를 희석된 바인더에 먼저 혼합한 후, 그를 기반으로 복합재료를 제작하였다. 나노 중공입자는 물을 기반으로 하는 용매에서 합성되므로, 물에 희석된 CMC 바인더에 먼저 혼합하고, K1 마이크로 중공입자를 추가로 혼합을 한 후, 코팅 과정을 통해 예비 단계의 복합재료를 제작하였다. 그림 10.4에 보여진 바와 같이, 마이크로 입자간 최소접촉 바인더 위치에 나노중공입자가 집중적으로 분포하여, 최소량의 나노 중공입자로 단열특성이 우수한 건축용 재료 크기로 확장하는데 유리한 측면이며, 효율적인 바인더의 결합으로 기계적인 강도를 높이는데 기여를 한다. 상세한 단열복합재료로서의 특성은 9장에서 상세히 설명하기로 한다.

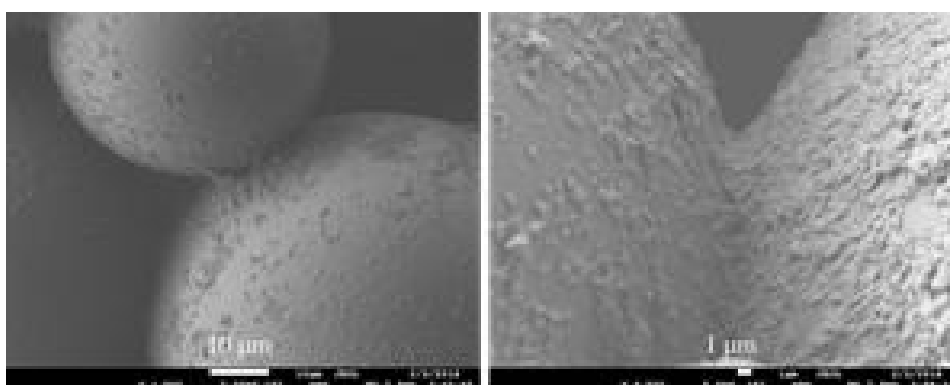


그림 10.4. 마이크로 및 나노 중공입자를 희석된 바인더에 먼저 혼합 후 제작된 복합재료.

10.2. 마이크로 입자에 나노물질 직접 성장 : 실리카 마이크로 중공입자에 나노 중공입자를 접착하는 방식에서 한 단계 더 나아가, 마이크로 중공입자에 직접 단열 나노물질을 성장시킴으로써 접착력을 향상시키는 기술을 테스트하기 위해, 솔루션 상태에서 합성법이 잘 알려진 ZnO 나노와이어의 합성을 수행하였다. 입자 접착의 경우와 유사하게, 주된 난점은 마이크로 중공입자와 합성용매간의 밀도차를 극복

하고 표면에 고른 나노물질을 합성하는 것이다. 이를 위해 shaking water bath 환경에서 적절한 합성온도 조건을 유지하면서 성장시키는 방법을 적용하였다.

■ ZnO 나노와이어의 기본 합성 방법

ZnO의 솔루션 상태의 합성은 Pacholski Method에 의거, ZnO 나노입자를 먼저 합성한 후, 그를 seed로 ZnO 나노와이어를 성장시켰다. 먼저, ZnO 나노입자 생성을 위해, NaOH-에탄올 용액을 zinc acetate dihydrate-메탄올 용액에 천천히 주입하면서 2시간 동안 stirring 하면 (60도 유지) ZnO 나노입자가 생성되며, 그 이후 용액에 마이크로 중공입자를 함께 섞은 후 shaker 작동상태로 마이크로 중공입자에 ZnO 나노입자를 부착시킨다. 그 다음으로 레이저를 조사하면서 마이크로 중공입자 위에 위치한 ZnO 나노입자를 seed 기능을 할 수 있도록 활성화시킨다. 그림 10.5에 합성된 ZnO 나노입자의 고른 크기분포와, 중공입자 위에 ZnO 나노입자가 코팅된 결과를 확인할 수 있다.

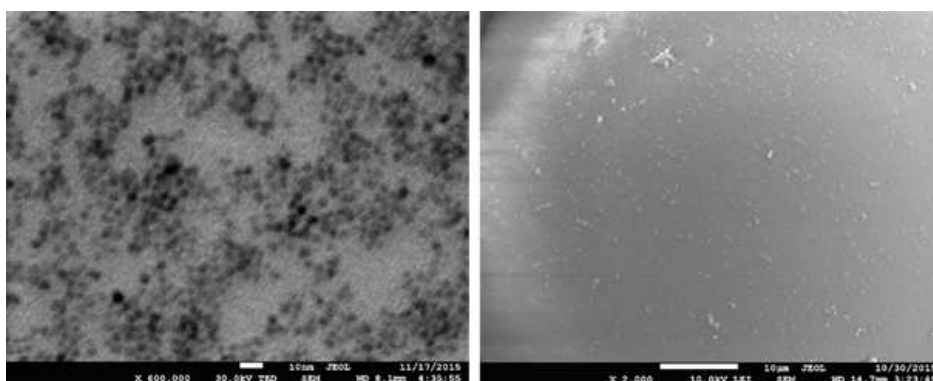


그림 10.5. ZnO 나노물질 직접성장의 첫단계로, (왼쪽) 합성된 ZnO 나노입자 (STEM 이미지) 및 (오른쪽) 마이크로 중공입자 위에 코팅된 ZnO 나노입자.

ZnO 나노와이어의 성장을 위해서는, ZnO 나노입자가 부착된 마이크로 중공입자를 zinc nitrate hydrate, hexamethylenetetramine, poly ethylenimine이 함유된 수용액에서 92도를 2-3시간 정도 유지하면서 성장을 진행하는데, 이 경우 마이크로 중공입자가 밀도차로 인해 부유되는 현상 때문에 shaking water bath로 합성온도를 유지해야 한다. 1064 nm 파장의 continuous wave 레이저를 가하는 경우, 성장시간이 상당 부분 감소하는 것을 관찰하고, 다양한 레이저 조건으로 정확한 메카니즘을 확인 중에 있다. 그림 10.6에 마이크로 실리카 중공입자 위에 ZnO 나노와이어가 직접 성장된 결과를 볼 수 있다.

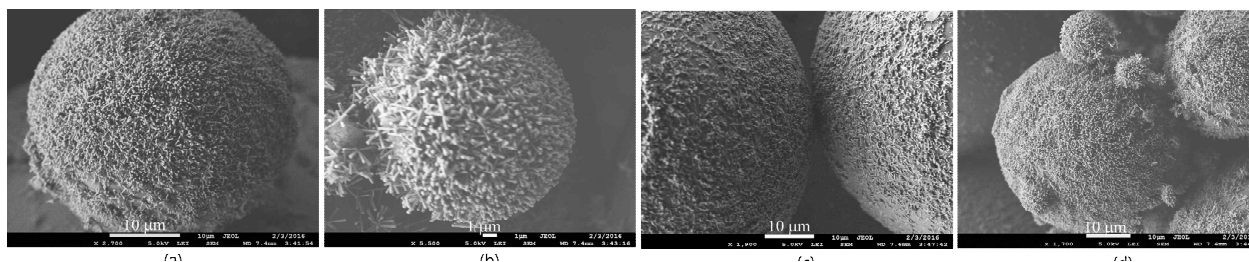


그림 10.6. ZnO 나노와이어를 마이크로 실리카 중공입자에 직접성장시킨 결과 (SEM 이미지, 다른 직경의 마이크로 중공입자들 위에 성장한 결과 및 마이크로 입자간 접착 경향).

그림 10.7은, Seed가 되는 ZnO 나노입자의 number density 조절을 통해, 마이크로 중공입자 위에 직접 성장되는 ZnO 나노와이어의 밀도도 조절이 가능함을 보여 준다.

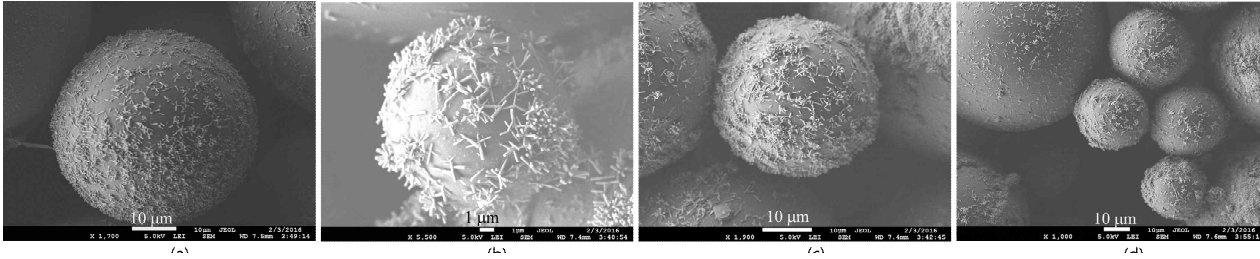


그림 10.7. ZnO 나노와이어를 마이크로 실리카 중공입자에 직접성장시킨 결과 (SEM 이미지, ZnO 나노입자의 number density 조절을 통해, 성장 ZnO 나노와이어의 밀도 조정 테스트 결과).

마이크로 중공입자 위에 직접 성장된 나노와이어를 통해 마이크로입자간 결합력을 크게 증가시킬 수 있으며, 현재 추가적인 ZnO 나노입자의 코팅 및 ZnO 나노와이어 성장 스텝을 반복하여, 계층구조 나노와이어 (Hierarchical Nanowire Growth; 성장한 나노와이어에 출발하여 또 다른 branch의 나노와이어를 성장)를 구현하기 위한 노력 중에 있다. 이는 마이크로 중공입자간의 연결시, 수백 nm의 periodicity를 가지는 나노와이어를 거침으로써, 포논 (phonon)의 scattering을 유발하여 추가적인 열전도도 감소를 유도하기 위함이다.

이상으로, 마이크로 중공입자와 나노 중공입자의 접착 및 마이크로 입자위에 나노물질 직접 성장이라는 두 가지 목표는 달성하였으나, 결과적인 단열특성은 궁극적인 목표인 복합재료 형태로 단열재료의 제작이 이루어지지 않고는 실질적인 평가가 가능하지가 않고, 또한 별도의 마이크로-나노 중공입자를 미리 접착하는 공정보다는 복합재료 형태의 단열재 제작 단계에서 동시에 마이크로-나노 중공입자의 최적접합을 달성하는 것이 더 바람직한 것으로 판단하고 진행하였다 (9장 내용 참조).

11. 레이저 기반 중공 마이크로 입자 복합재료 최적융합 기술개발

11.1. 마이크로 중공 입자간 최적접합 복합재료 기본 기술

11.1.1. 기본전략 : 마이크로 입자간의 최적 융합 공정 개발의 기본적인 방향은, 단일 복합재료로서 마이크로 입자간의 최소한의 접촉을 통해 단일 특성을 최대한 유지하면서, 동시에 기계적 강도를 향상시키는 융합 방식을 유도하는 것이다.

11.1.2. 마이크로 중공입자 및 바인더 솔루션 준비 과정

■ 사용된 바인더 및 희석제

- PVDF (Polyvinylidene fluoride, MTI Corporation) 바인더를 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone, MTI Corporation)에 2.9wt%로 희석하여 사용
- PMMA (Poly methyl methacrylate) 바인더를 0.5%의 농도로 아세톤으로 희석하여 사용
- CMC (Carboxymethyl Cellulose with MV 400000 from MTI Corp)은 0.15wt%의 농도로 물에 dissolve하여 사용
- CMC 및 SBR (Styrene-Butadiene Rubber from MTI Corp)는 0.15wt%의 CMC를 물에 dissolve한 다음, 2wt%의 SBR를 첨가하여 사용
- Epoxy resin (EPON Resin 862, a bisphenol f epoxy resin, Hexion Inc.) 바인더에 Phosphate-based accelerator (AC-8, Broadview Technologies Inc.)를 촉매제로, Butyl glycidyl ether (HELOXYTM Modifier 8, Hexion Inc.)를 희석제로, 그리고 MHHPA (Broadview Technologies Inc)를 hardener로 첨가하여 사용하였다 : Syntactic foam제작에 흔히 사용되는 표준적인 바인더로, 본연구에서 사용된 바인더와 비교 목적으로 준비하였다.

■ 사용된 마이크로 중공입자 (Hollow glass microparticles; HGMPs) : 중공 입자의 직경과 벽두께의 영향을 파악하기 위하여 다음의 2가지를 평가하였다. 2가지 입자 모두 추가적 처리 과정없이 바인더와 혼합하여 사용하였다.

- K1 입자 (3M Company 제품) : 단일특성은 우수하나, 기계적 강도가 약함
: ~30-115 μm 직경, 0.047 W/m $\cdot$ K 열전도도 (상온기준), ~ 0.125 g/cm³ 밀도, 압축강도 ~1.72 MPa
- iM30K 입자 (3M Company 제품) : 기계적 강도는 우수하나, 단일특성은 저하.
: ~9-25 μm 직경, 0.2 W/m $\cdot$ K 열전도도 (상온기준), 0.6 g/cm³ 밀도, ~193 MPa 압축강도

■ 마이크로 중공입자와 바인더 솔루션의 혼합, 도포 및 경화 과정

미리 준비된 바인더 솔루션에 마이크로 중공입자를 체적비 1:2 (솔루션:중공입자)로 섞은 후, 대기 중에서 Vortex shaker를 이용하여 균일 혼합과정을 겪은 후, 다음 절에서 설명될 방식들로 기판에 도포하였다. 그 이후, 90 °C의 hot plate 상에서 20분간 가열하여 희석제 제거 및 바인더 경화과정을 실행하였다. 에폭시 바인더의 경우는 100°C에서 1시간 동안 먼저 희석제를 제거하고 (soft baking), 그 이후 200°C에서 2시간 동안 경화과정 (hard baking) 을 거쳤다. 에폭시를 제외한 이와 같은 과정으로 준비된 단일열재는, 필요시 물리적인 박리과정을 통해 기판에서 제거가 용이하였다. 전반적인 공정은 그림 11.1 에도시되어 있다.

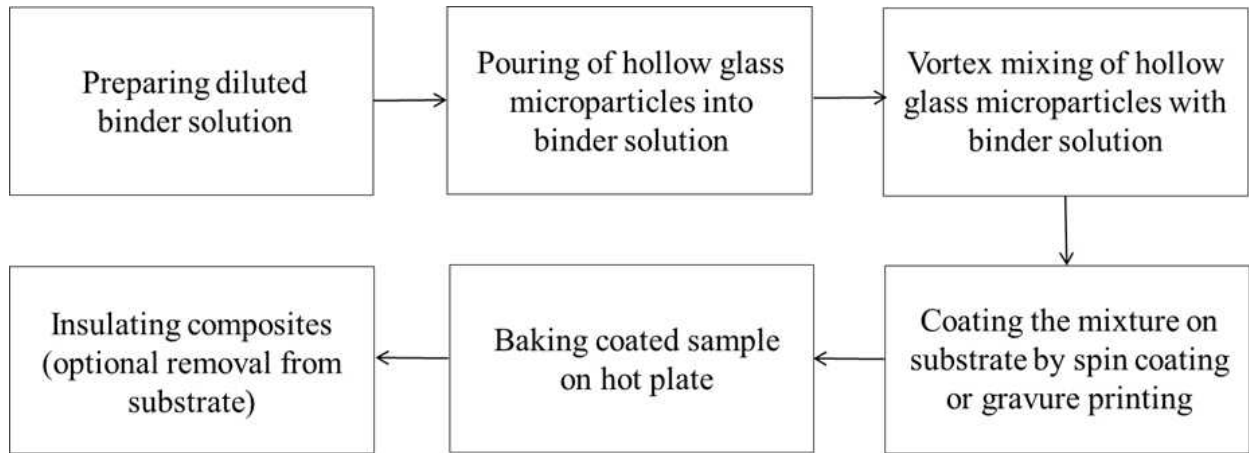


그림 11.1. 마이크로 중공입자 기반 단열재 제작 공정 순서

11.1.3. 마이크로 중공입자 도포방식의 비교연구 및 기초실험결과

마이크로 및 나노 중공입자들을 토대로 복합재료 레벨의 물질을 개발하기 위해서는, 바인더 물질에 중공입자들을 효율적으로 혼합하여 코팅의 형태로 도포하는 방식의 연구가 우선적으로 필요하다. 주된 난점인 중공입자와 바인더 솔루션의 밀도차로 인한 입자분리 현상을 극복할 수 있는 방안을 찾기 위하여, 스프레이 코팅 방식 이외에도, 스핀 코팅 및 doctor blade 코팅 등 다양한 도포방식을 테스트하였다.

■ 스프레이 코팅 방식 테스트

- 스프레이 코팅 방식의 기본적인 경향 파악을 위해, (i) 마이크로 입자 (50 μ m 직경의 금속 입자 사용)를 에폭시/경화제 및 희석제와 혼합 (Vortex mixer 및 Sonicator bath 사용)하여 마이크로 입자 솔루션을 먼저 준비하고 (마이크로 입자:에폭시/경화제:희석제의 체적비는 1:1.3:0.3으로 설정), (ii) 페인트 스프레이에 사용되는 저가의 공기 스프레이 (Air Brush)를 이용하여 기판 위에 도포한 후 (그림 11.2), (iii) 약 섭씨 150도의 Hot plate에 도포 샘플을 올려 (약 15분), 희석제 제거 순서의 공정을 수행하였다.

- 그림 11.3에 기본 가능성을 보여주는 결과가 나와 있는데, 근본 원리의 검증을 위해 단층의 마이크로 입자층이 도포되도록 스프레이 조건을 조절하여 2차원 상태의 융합 과정을 관측하는 것을 목표로 하였다. 광학 현미경 분석 결과는, 바인더가 마이크로 입자간에 선택적인 융합 과정이 높은 확률로 일어나는 것을 보여 주고 있다. 그러나, 전자현미경에 의한 상세분석 결과에 따르면, 융합용 바인더의 양을 더욱 줄여야 하며, 이를 위해 바인더 및 용매의 최적화가 필요함을 보여 준다. 또한, 스프레이 방식으로 다층 구조의 3차원적인 융합 과정은 더 난이도가 높을 것으로 판단된다.

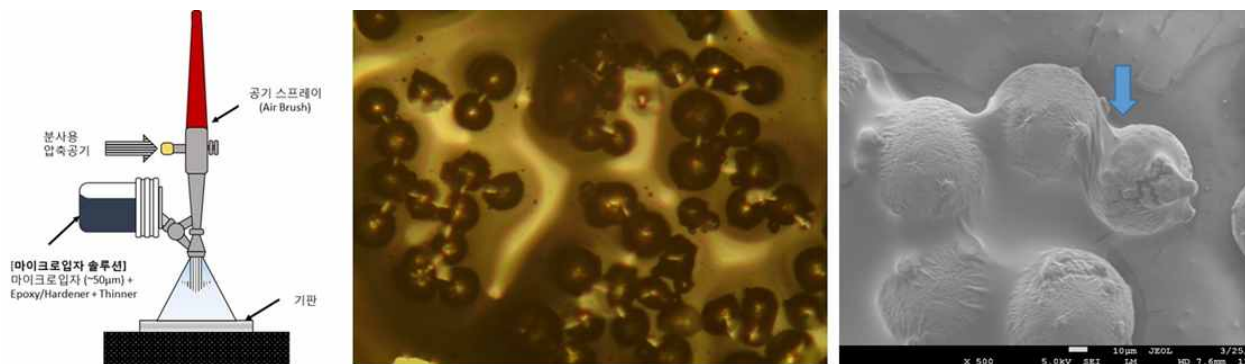


그림 11.2 Spary 도포 방식 및 기초 실험 결과

- 중공입자를 함유한 바인더를 스프레이 방식에 적용시에는 마이크로 중공입자의 밀도차의 의한 입자분

리 현상을 극복하기가 용이치 않았고, 높은 점도 상태의 바인더의 사용으로 도포가 가능하나, 그 결과 과도한 바인더 성분이 잔류하게 되어 최적상태의 마이크로 입자 융합에는 불리함을 확인하였다. 반면, 스핀 코팅이나 doctor blade 코팅을 사용시, 테스트된 다양한 바인더에 대해 넓은 범위의 입자농도 및 점도에서도 코팅이 가능하여, 연구에 주안점을 두었다.

■ 스핀 코팅 방식 테스트

- 스핀 코팅은 매우 얇은 막부터 여러 layer 두께의 정밀한 코팅 수단으로 사용되나, 그림 11.3에서 볼 수 있는 바와 같이, 마이크로 중공입자 도포시 분균일한 경향이 심한 것으로 관찰되었다.
- 따라서, 주로 최적융합구조 탐색 목적의 기본연구를 위한 수단으로, 다양한 폴리머 바인더 물질 (PMMA, PVDF, CMC, CMC+SBR)에 대해 농도, 점도, 조성 등을 조정하고, 중공입자간 최소접촉을 가능케 하는 도포 파라미터의 일차적인 경향을 제시하는데 주안점을 두었다.

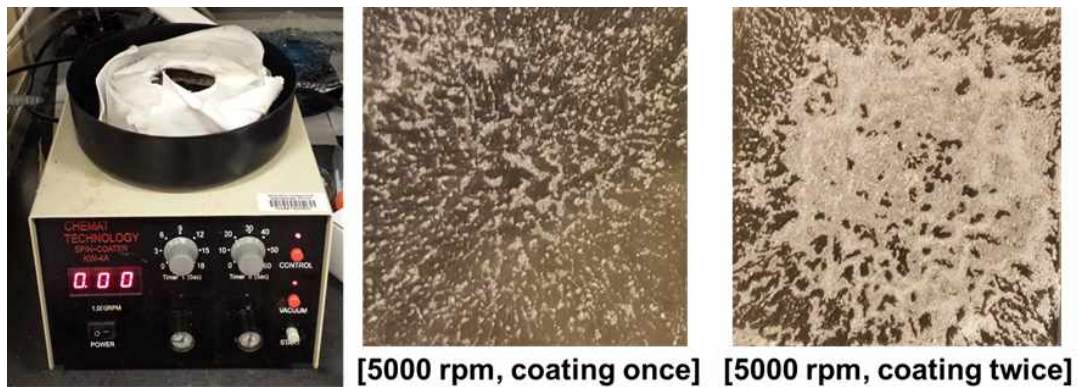


그림 11.3. 마이크로 중공입자를 PMMA 바인더에 혼합한 용액을 스핀 코팅한 결과

- PMMA를 기반으로 테스트한 결과의 상세내용을 그림 11.4에서 볼 수 있듯이, 최적융합 조건은, PMMA의 농도를 아세톤에 약 5%정도로 희석한 용액에 마이크로 실리카 중공입자를 혼합하고 코팅을 진행시에 관찰되었다. 주어진 마이크로 중공입자-바인더 혼합 조건에서 코팅을 위한 spin 속도를 증가함에 따라 잔류 PMMA 바인더의 양이 조절이 되며, 잔류 바인더 양을 최소함으로써 마이크로 중공입자간의 최소접촉으로 이상적인 융합하는 조건이 존재함을 알 수 있다. 최적 융합의 경향은 마이크로 중공입자의 밀도나 두께를 증가시키기 위해 코팅을 반복하더라도 유지됨을 관찰하였다.

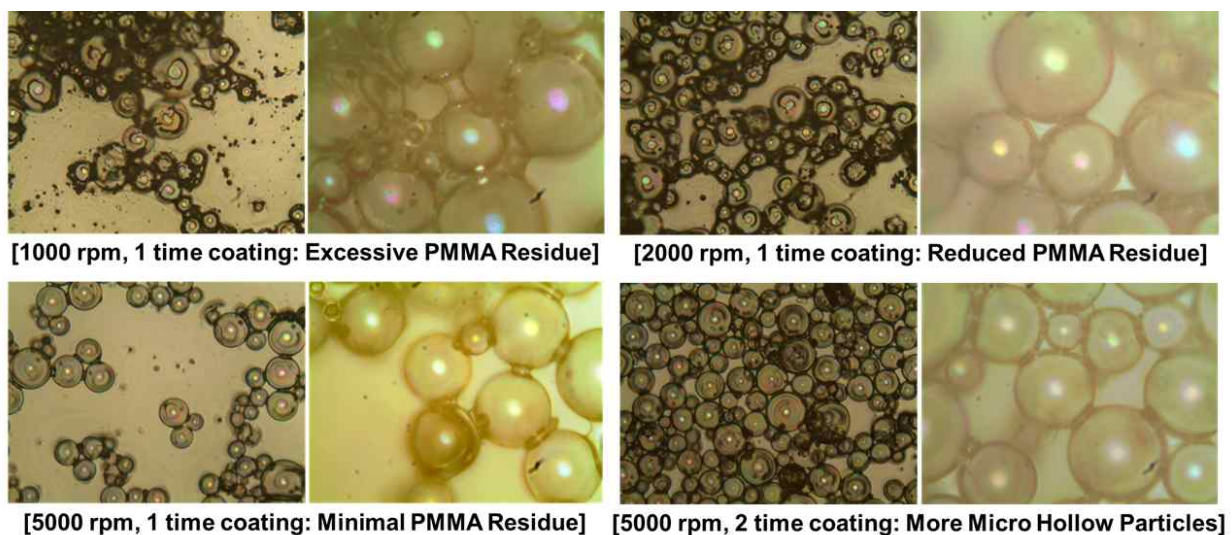


그림 11.4. 마이크로 중공입자와 PMMA 바인더의 혼합물의 spin-coating 파라메타에 따른 마이크로 중공입자간 융합경향.

- 고비용의 저분자량(2,000) PMMA를 사용시에는 (유사하게 아세톤에 0.5%로 희석한 조건이며, 그림 11.4의 결과는 저비용의 고분자량 (500,000)의 PMMA를 사용한 결과), 그림 11.5에서와 같이 최소접촉

성능향상과 함께 나노스케일의 PMMA가 마이크로 실리카 중공입자 위에 동시에 성장하여 추가적인 마이크로-나노접촉을 통한 단열성능 향상에 기여할 수 있는 경향으로 예측이 되나, 기본 바인더 재료의 비용이 문제가 된다.

- PMMA 바인더의 경우에는 증발율이 높은 아세톤 희석제를 기반으로 하여, 별도의 hot plate 가열과정이 요구되지 않고 국부적인 최적접합 과정 또한 신속히 이루어져서, 스핀 코팅 공정에 유리한 측면이 있다. 다른 바인더로 스핀 코팅을 하면, 바인더의 잔류량이 과다하거나 분포가 불균일한 경향이 있다.
- 스핀 코팅 방식에 의거, 마이크로 중공입자간 최적접합 도포 자체는 가능함을 확인하였으나, 입자분포의 불균일성 및 대면적화에 불리하여 실용적인 단열재 제작에 적합지 않은 것으로 판단하고 더 이상의 연구는 진행하지 않았으며, 아래에 상세히 기술될 Doctor Blade 코팅 방식으로 추진하였다.

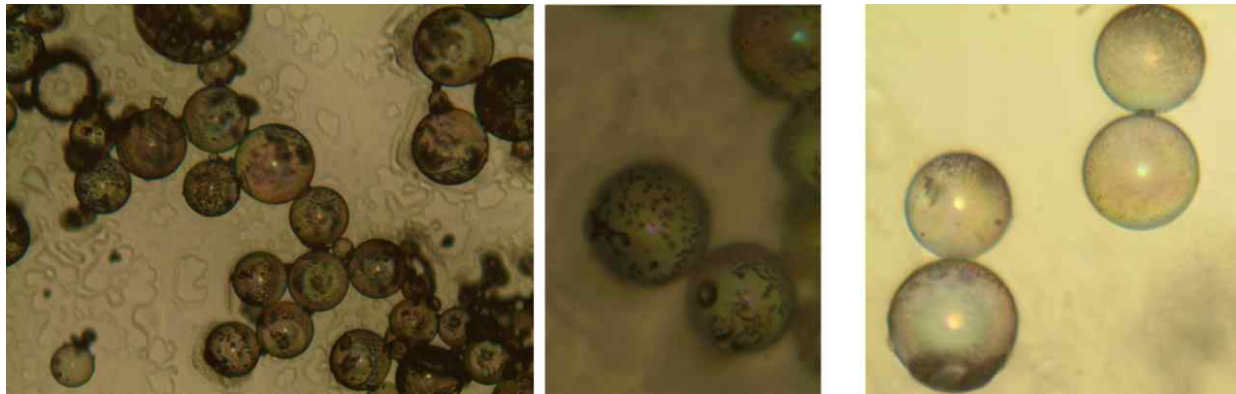


그림 11.5. 마이크로 실리카 중공입자와 저분자량 (2,000) PMMA 바인더의 혼합물의 spin-coating 파라메타에 따른 마이크로 중공입자간 접합 경향.

■ Doctor Blade 코팅 방식 테스트

- Doctor Blade 코팅 방식의 장점 : Doctor Blade 코팅은 배터리 제작 등에 널리 사용되는 입자-바인더 혼합물의 코팅 방식으로, 다양한 조합의 바인더 및 입자 혼합물을 효율적으로 도포하는 수단이며, 대면적에 대해서도 고속 고균일도를 가능케하는 도포 방식이다 (그림 11.6 참조).
- 최소 단일층 도포에 의한 Doctor Blade 코팅 경향 연구 : Doctor blade 방식으로도 mono-layer에 가까운 얇은 두께의 코팅이 가능하며, 일차 단계로 마이크로 중공입자의 크기 분포의 상한보다 약간 상회하는 0.12 mm 정도의 두께로 도포를 통해, 마이크로 중공입자간 최적접합 경향 관찰을 도모하였다. 그림 11.6에 PVDF 바인더 및 K1 마이크로 중공입자의 혼합물에 대한 도포 결과를 볼 수 있는데, 매우 얇은 코팅막의 경우에도 균일도가 우수하며, 기판에서 박리 과정에서 코팅의 형태가 유지되어 기계적



그림 11.6 마이크로 실리카 중공입자와 PMMA 바인더의 혼합물을 Doctor Blade 방식으로 유리기판에 도포한 결과 (기본연구를 위해 상대적으로 얇은 두께를 시도한 결과).

강도가 우수함을 간접적으로 보여준다.

- PMMA 바인더로 도포를 시도하는 경우는, 아세톤 희석제의 높은 증발율로 인해 점도가 민감하게 변화하여, 특히 spin-coating에 비해 Dr. Blade 방식의 경우는 마이크로 중공입자 및 바인더 혼합물을 사전 도포하는데 상대적으로 더 많은 시간을 소요하기 때문에, 공정 자동화 없이는 재현성 있는 코팅 조

건을 얻기가 용이치 않았다.

- 따라서, 특히, 최소두께의 코팅시에는, 주로 PVDF, CMC, CMC+SBR 바인더 혼합물을 위주로 진행하였고, 얇은 코팅막 도포를 통해 중공입자간 최소접촉의 일차적인 경향을 파악하였다. 그림 11.7에 바인더별 경향을 볼 수 있는데, 전방거로 마이크로 입자간의 최소면적 접합이 이루어지는 방향으로 바인더가 위치함을 알 수 있다. 다음 절에 최적접합의 원리에 관한 설명 후, 단일 및 기계적 강도 특성 분석 결과와 함께 다시 토의를 하도록 한다.

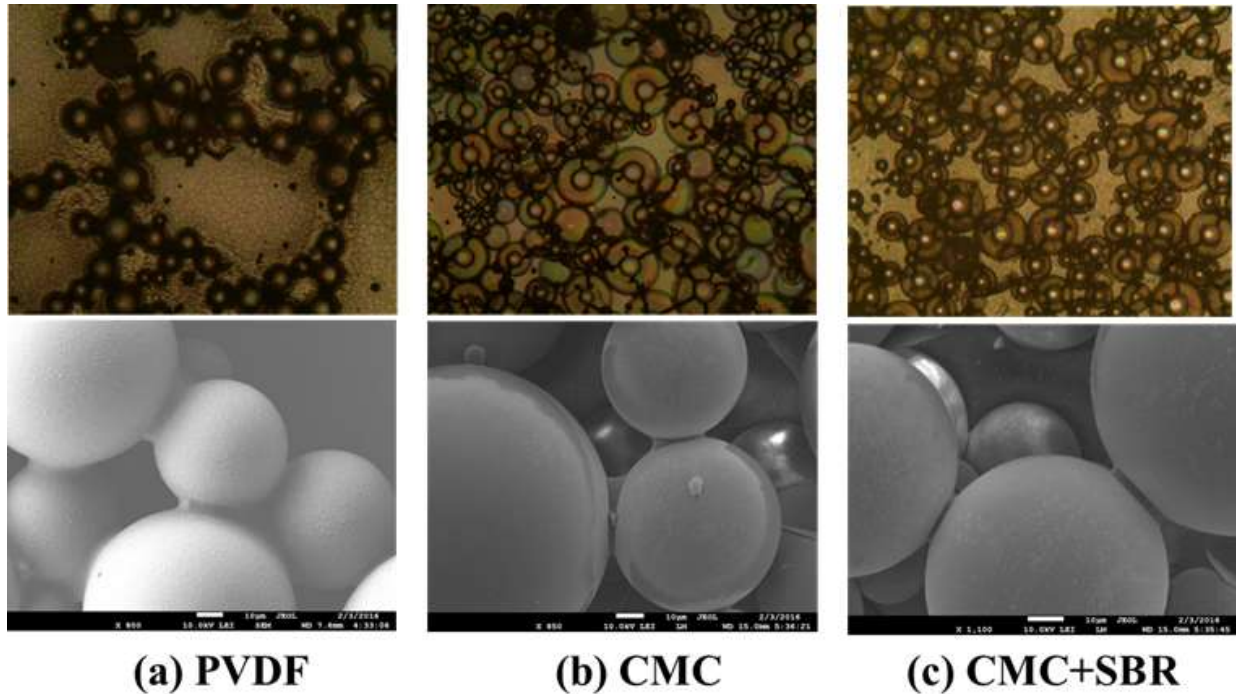


그림 11.7. 바인더 별 마이크로 중공입자간 최소면적 접합 경향 (Doctor-blade 최소 두께 코팅)

11.1.4. 마이크로 중공 입자간 최소면적 접합방식 구현 원리

■ 최소면적 접합의 기본 원리 : 본연구에서 구현된 최적접합은, 최소량의 바인더를 마이크로 입자간의 연결부위에 선택적으로 위치시키는 전략으로 이루어 지는데, 그림 11.8의 개념적 도시와 같이, 다음의 원리로 설명을 할 수 있다.

- 먼저 최종적으로는 증발되어 없어질 희석제를 여러 농도조건으로 첨가함으로써 바인더와 마이크로 입자의 고른 혼합을 도모하고, 코팅형태로 도포 자체를 가능하게 한다 (그림 11.8 왼쪽 그림 상태).
- 그 이후 Hot Plate 가열과정을 통한 희석제의 선택적 증발 제거시, 여전히 액체 상태로 남아 있는 바인더는 그 잔류량이 적할시 표면장력으로 인해 다수의 작은 액적형태로 변하게 된다.
- 이러한 바인더 액적 형성과정은 희석제의 증발과정과 결합하여 국부적인 유동을 유발하여, 인접 마이크로 입자를 서로 당기는 효과를 주게 된다.
- 마이크로 입자간의 간격이 충분히 가까워지게 되면, meta-stable 상태에 있던 액적들은, 모세관 현상에 기인하여 우선적으로 마이크로 입자간에 위치를 하게 되며, 일단 trap이 된 이후에는 빠져나오기가 힘든 상태가 된다 (그림 11.8 오른쪽 그림 상태). 이는 새로운 방식의 self-assembly 메카니즘으로 볼 수 있으며, 열역학 2법칙에 의거 시스템 에너지를 최소화하는 진행방향과도 일맥상통하여 결국 자연적인 경향을 이용한 제작 방식이라 볼 수 있다.
- 그 이후 희석제 증발이 더 진행되고 나면, 마이크로 중공입자 사이에 액적형태로 위치한 바인더의 경화과정이 시작되고 점도가 급격히 증가하게 되므로, 최적상태인 마이크로 중공입자간 최소면적 접합 과정이 완성되게 된다.

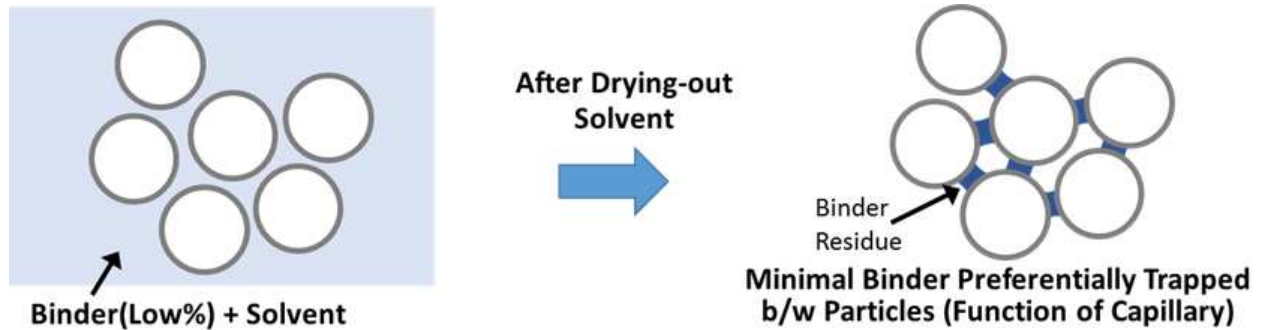


그림 11.8 마이크로 중공 입자간 최소면적 접합 방식 구현의 원리

■ 최소면적 접합의 기본 원리의 실험적 증명 : 이와 같은 마이크로 중공입자간 최적접합 원리의 실험적 검증을 위하여, 제작과정을 실시간 광학현미경으로 관찰하였다 (그림 11.9 참조 : K1 마이크로 중공입자를 NMP로 희석한 PVDF 바인더에 혼합하고, Doctor Blade 도포법을 이용하여 최소 두께로 코팅한 후, Hot Plate에 위치한 직후부터 경과시간에 따른 이미지; 최소두께의 코팅을 수행한 이유는, 의도적은 낮은 밀도의 마이크로 중공입자의 도포를 통하여, 최적접합의 원리의 실험적 탐구를 용이하게 하기 위함).

그림 11.9을 참조하면,

- (i) wet condition에서 시작하여 (0 - ~40초),
- (ii) 점진적인 희석제의 증발이 마이크로 중공입자들을 서로 당기는 경향이 관찰되며 (~4-5분),
- (iii) 마이크로 중공입자 근처의 바인더 농도가 점차 증가하며 (~5-7분); 이미지 contrast로 판단되며, 바인더와 희석제의 굴절율의 차이로 인해 contrast가 발생,
- (iv) 그 이후에는 마이크로 중공입자간 거리의 감소 및 바인더 농도증가로 인한 점도 상승으로 인해, 마이크로 중공입자의 움직임은 둔화되며 (~7-9분),
- (v) 희석제 증발 이후, 바인더의 경화가 진행되어 과정이 완료된다 (~10분 이상).

이는 앞에서 설명된 원리를 실험적으로 검증해 주며, 모세관 현상을 매개로 한 자연적인 Self-Assembly 과정임을 증명하는 근거가 될 수 있다.

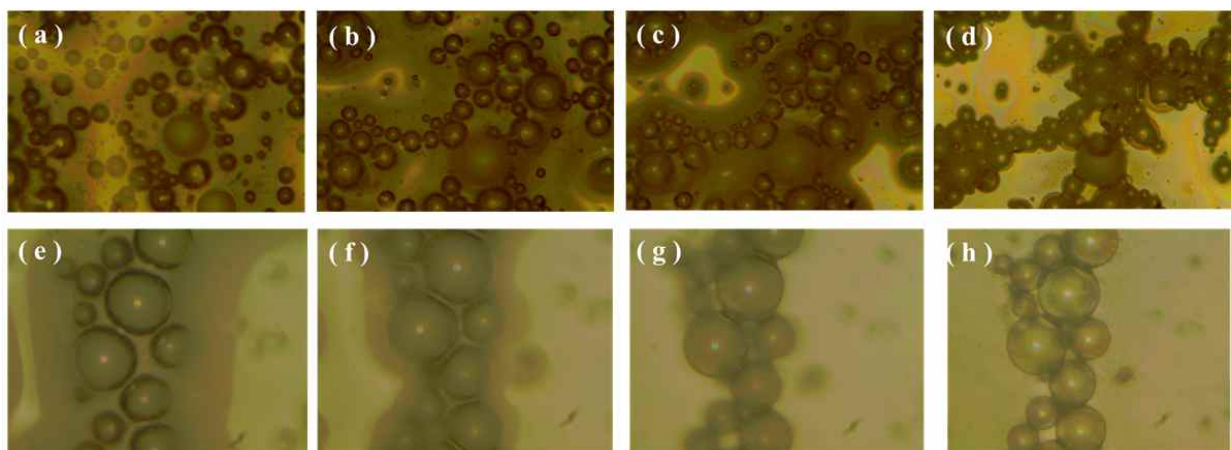


그림 11.9. PVDF 바인더를 기반으로 K1 마이크로 중공입자간 최적접합 과정을 보여주는 실시간 광학현미경 이미지

11.1.5. 코팅 두께 증가 효과 및 레이저 후처리 과정 기본 테스트 (Doctor Blade 방식 기반)

■ 코팅 두께 증가 효과 : 위에서 얇은 두께의 코팅 과정을 통해 마이크로 중공입자간 최적접합 경향의 관찰 및 원리의 실험적 검증을 하였으나, 이를 기반으로 실용적으로 충분한 두께의 단열 재료로 개발하기 위해서는, 단위 코팅 두께를 증가시킬 경우의 경향을 파악하는 것이 중요하다.

- Doctor Blade 코팅 방식에서는, 단위 코팅의 두께를 증가시키기 위해서는, 단순히 마이크로미터를 이

용하여 Blade와 샘플간의 간격을 증가함으로써 이루어지는데, 그림 11.10는 두께를 0.2mm 정도로 증가시켰을 시 변화를 광학현미경로 관찰한 결과를 보여준다 (좀 더 두꺼운 코팅의 경우로, PMMA, PVDF, CMC, CMC+SBR의 바인더를 모두 테스트). 광학 현미경 이미지 (반사 이미지)는 3차원적으로 모두 중첩되어 보이므로, 바인더의 정확한 분포는 보이지 않으나 (11.1.6에서 상세히 설명), 투명도가 상당히 감소된 것으로 바인더의 잔류량이 증가한 것으로 판단을 할 수 있다. 특히, 실용적으로 충분한 두께의 단일 재료로 개발하기 위해서는, 바인더 농도의 증가를 통해 솔루션의 점도를 증가시킴으로써, 밀도차로 인한 중공입자의 분리를 방지할 수 있는 접근법이 필요할 수도 있어, 이 경우 바인더 잔류량이 증가할 가능성이 충분히 있다.

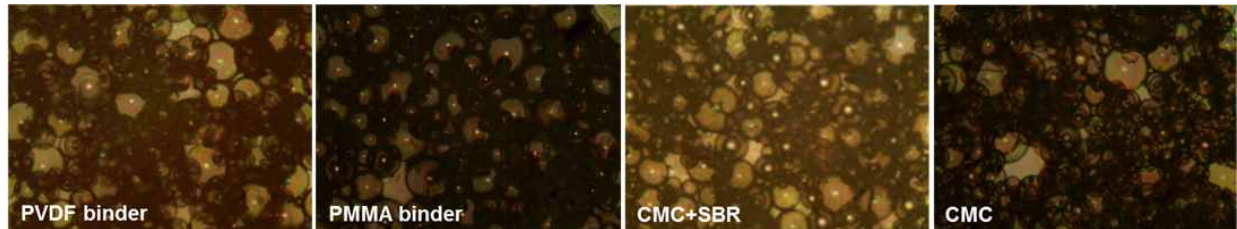


그림 11.10. Doctor Blade 코팅 방식에서 두께 증가시 바인더 잔류량 증가 경향

■ 레이저 후처리로 인한 바인더 잔류량 감소 실험 : 과다한 바인더의 잔류시 개선 방안으로, 다양한 조건의 레이저를 조사함으로써 (355/532/1064nm 파장의 continuous-wave/nanosecond/picosecond 레이저 및 10.64um 적외선 파장의 CO2 레이저), 바인더 잔류량의 최소화 및 최적 중공입자 연결을 가능하게 하는 후처리 공정 파라미터를 탐색하였다.

- 후처리용 레이저 선정 : 다양한 레이저 중, CO2 레이저가 가장 효율적인 것으로 판단되었고, 사용된 CO2 레이저 후처리 실험장치는 그림 11.11에서 볼 수 있다.

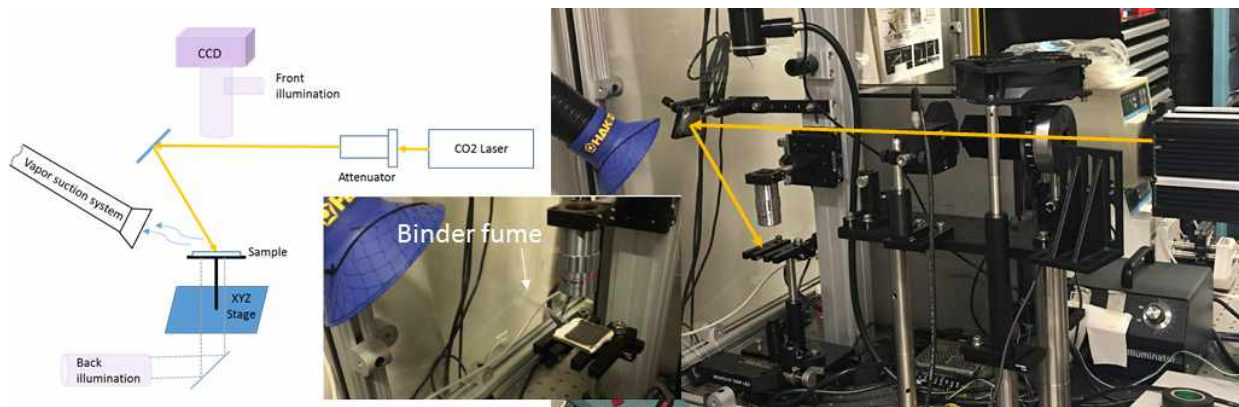


그림 11.11. CO2 레이저 후처리 실험 장치 개념도 및 실제 장치

- CO2 레이저의 바인더 제거 효과 : 상대적으로 과다한 바인더가 잔류하는 조건의 샘플에 CO2 레이저를 조사한 결과, 테스트된 모든 바인더 조건 (PMMA, PVDF, CMC, CMC+SBR)에 관해 바인더 잔류량이 최소화시키는 경향을 그림 11.12에서 볼 수 있다. 이 과정에서 제거되고 있는 바인더는 연기 (fume)의 형태로 상당량 발생하며 (그림 11.11참조), 이동식 suction system으로 흡착을 하는 상태로 실험이 진행되었다.

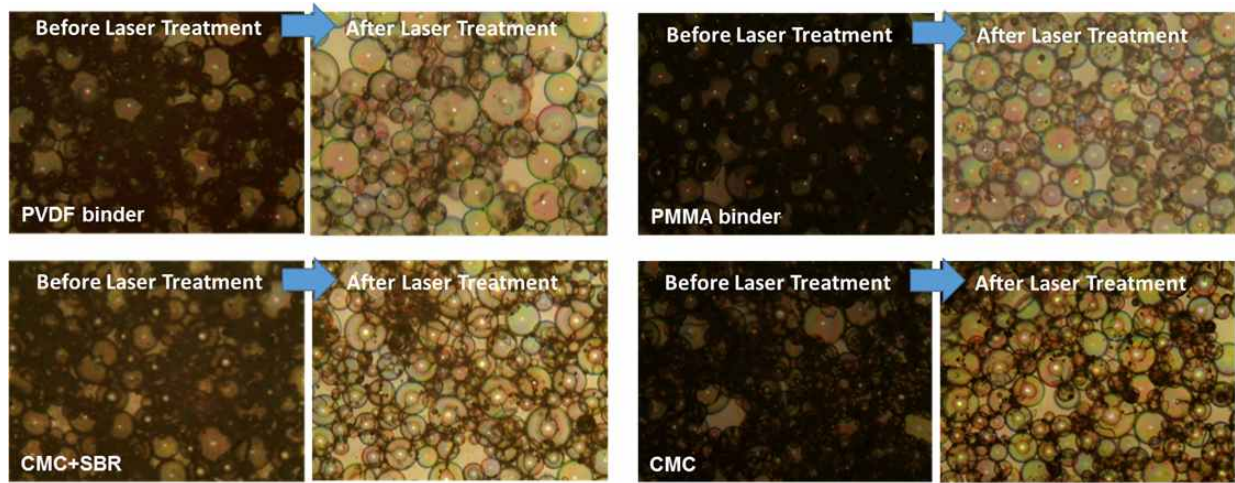


그림 11.12. 다양한 바인더 (PVDF, PMMA, CMC_SBR, SMC)를 사용하여 0.2 mm 두께로 도포한 실리카 마이크로 중공입자 샘플에 대해서, CO₂ 레이저 조사가, 과도한 바인더를 제거하여 잔류량을 감소시킴으로써, 최적 입자융합을 유도할 수 있음을 보여주는 결과들 (레이저 파워 9%, 조사시간 10초).

- CO₂ 레이저의 바인더 제거 과정 실시간 분석 : CO₂ 레이저의 바인더 제거 과정은, 레이저 조사 과정에서 실시간으로 capture한 광학현미경 이미지 (그림 11.13)에서도 좀 더 구체적으로 확인된다. CO₂ 레이저는 10 마이크로미터의 적외선 파장으로 바인더 물질에 진동 모드를 활성화시켜, 대부분의 바인더 물질을 열적 분해 (thermal decomposition) 과정으로 제거하고, 잔류하는 바인더 물질은 액체 상태에서 capillary force의 작용으로 마이크로 실리카 중공입자간에 trap되어 굳은 후에는 최적융합의 구조를 형성한 것으로 판단된다.

이러한 바인더의 제거 및 선택적으로 마이크로 중공입자간에 최소 바인더량을 재분포시키는 경향은 그림 11.13의 하단에 보이는 전자현미경 사진에서도 확인이 가능하다. 특이할 사항은, 레이저 처리 이후 최소량으로 잔류하는 바인더는 용융 후 응고되어 마이크로 입자간의 접촉도 더 효율화할 수 있음을 예측할 수 있다 (그림 11.13의 전자현미경 중, 초기 바인더 융합조건에 상응하는 10s와 상당부분 과정이 진행된 후인 20 및 40s 경과 후의 잔류 바인더가 마이크로 중공입자를 융합하는 경향을 비교하면, 최소량의 잔류 바인더로도 향상된 접촉 경향). 그림 11.14는 전반적인 레이저 후처리의 원리 및 과정을 개념적으로 보여 준다.

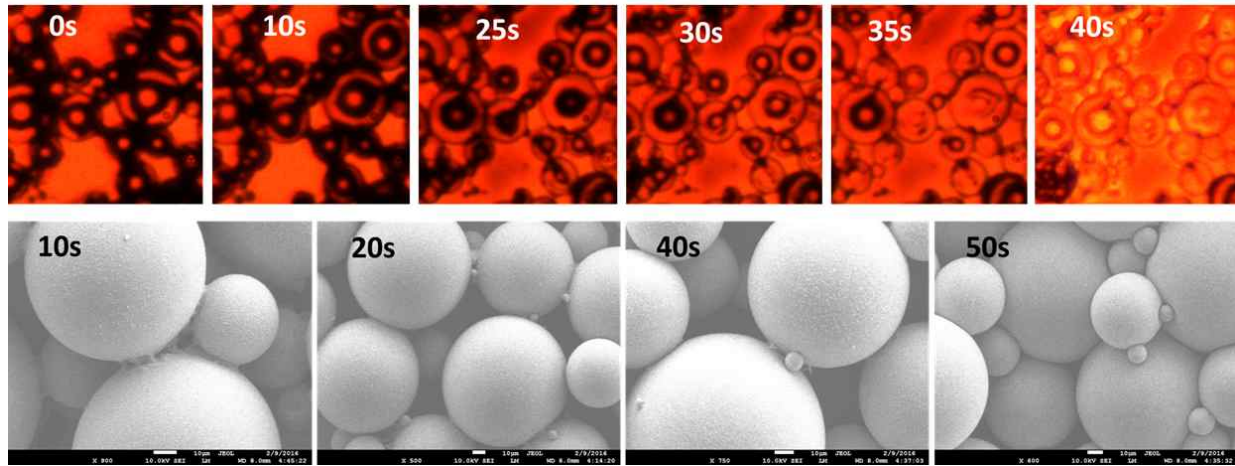


그림 11.13. PMMA 바인더의 잔류량이 과다한 상태로 도포된 마이크로 실리카 중공입자에, CO₂ 레이저 조사를 통해 최적융합 조건을 달성하는 실험 (25W급 CO₂ 레이저의 파워를 7%대로 감소시킨 후, 직경 5mm 의 레이저 빔을 샘플에 직접 조사하는 조건으로, 실시간 모니터링을 위해 레이저 조사영역의 일부를 광학현미경으로 확대하여 시간별 변화를 직접 관찰한 결과).

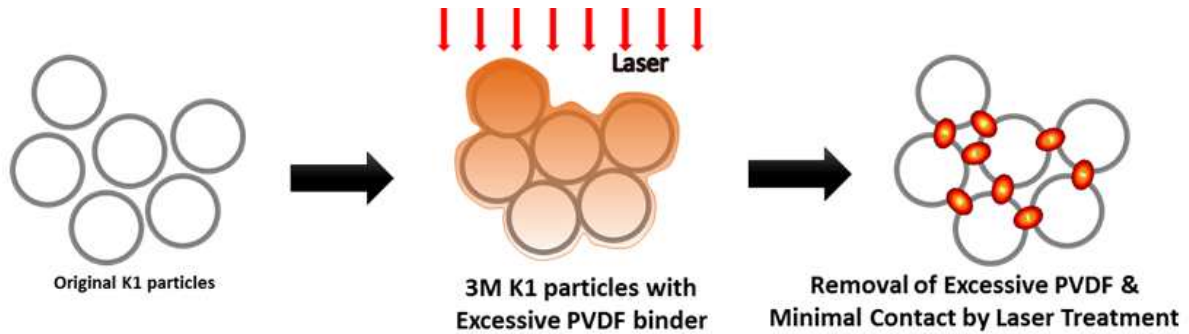


그림 11.14. CO2 레이저가 과다한 바인더를 제거하고, 최적접합을 가능하게 하는 원리의 개념도

- 후처리용 레이저 조사 시간 : 최적융합 공정에 소요되는 레이저 조사 시간은, 조사되는 레이저의 파워를 8~9% 정도까지 (~4.5W) 높이는 조건을 사용시 10초 이내에도 완료됨이 관찰되었다. 주어진 공정 면적에 대해 조사할 수 있는 레이저 파워, 즉 단위면적당의 레이저 파워의 상한은 마이크로 중공입자의 damage 여부가 결정한다 (softening 혹은 melting의 과정으로 변형 혹은 파괴가 발생). 또한 레이저 파워가 과다한 경우에는, 바인더 제거 과정에서 급속한 상변화와 관련된 액적의 불안성 등도 유발하여 바람직하지 않은 조건이 된다. 생산성 향상을 위해서는 고출력 레이저를 확대하여 대면적의 샘플에 적용하면 되므로, 비교적 낮은 단위면적당 레이저 파워의 상한의 존재는 실용적으로는 생산성 향상 측면에서 유리한 측면이 된다.

- 후처리용 레이저 파워 효과 : 앞서 레이저 조사 시간에 관해 설명한 것처럼, 후처리 공정 시간의 단축을 통해 생산성을 향상시키기 위해서는, 레이저 파워를 약간 상향조정하는 것이 필요하다. 바람직한 레이저의 유효조사 시간을 10초로 가정하고, 상세한 레이저 파워 (단위면적당)에 따른 경향을 실험적으로 파악하였다 (그림 11.15, PVDF 바인더 및 K1 입자의 경우);

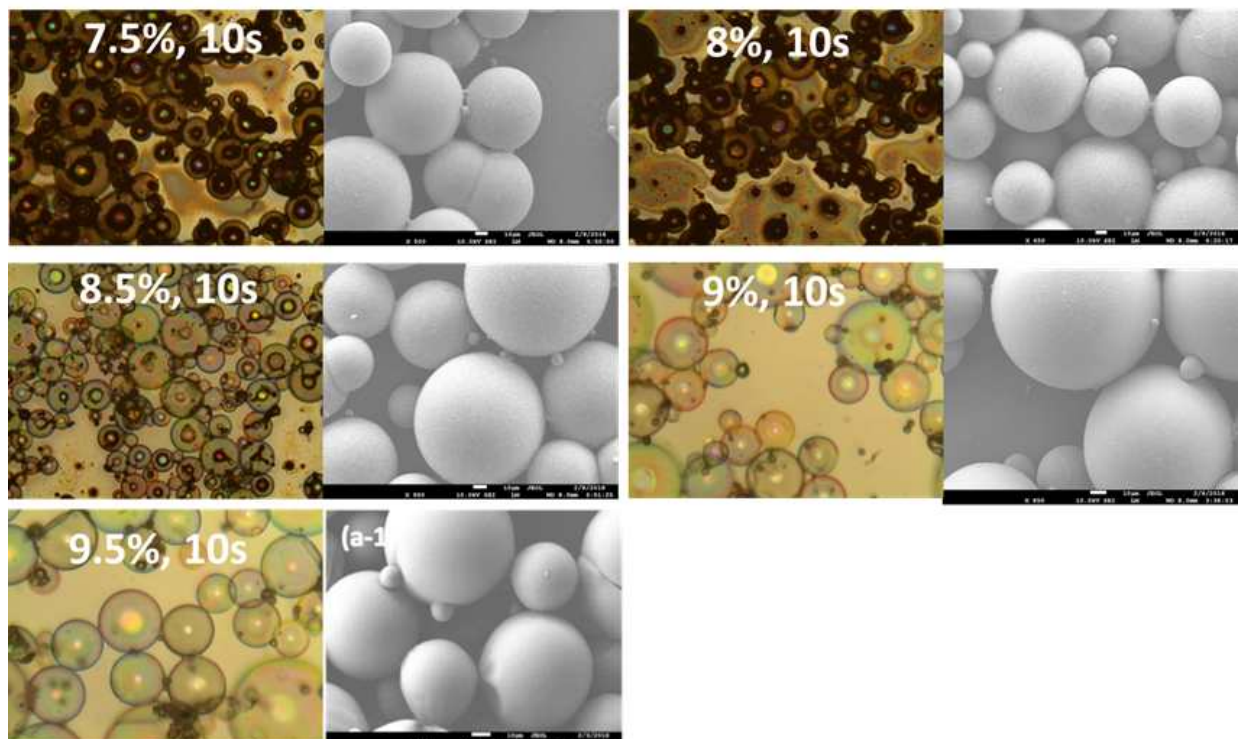


그림 11.15. PVDF 바인더를 사용하여 도포한 실리카 마이크로 중공입자 샘플에 조사되는 CO2 레이저의 파워에 따른 입자융합의 변화 (%는 레이저 파워를 표시하며, 100%는 25W에 해당).

그림 11.15의 경향에 관한 설명으로,

- (i) 8.5%로 레이저 파워를 증가시킬 경우, 일부 실리카 중공입자의 열변형이 관찰되어 상한으로 작용,
- (ii) 8.5-9%의 레이저 파워가 10초 이내에 적합한 융합공정을 가능케 함.
- (iii) 7-8%의 레이저 파워는 10초의 조사 시간으로는 전반적인 바인더 제거 성능 측면에서는 부족

이상의 관찰된 경향은 다양한 폴리머 바인더에 관해서도 유사하게 적용이 됨을 이미 설명한 그림 11.12에서 9%의 파워로 10초 조사한 실험결과들을 통해 재확인할 수 있다.

- 응용 방안 : 후처리용 레이저가 바인더 잔류량 감소를 통해, 단열복합재 제작에 기여할 가능성을 확인하였으므로, 11.2절에서 실용적 단열복합재의 성능 향상에 활용이 된다.

11.2. 실용적인 단열복합재료 제작 기술 개발

11.2.1. 기본전략 : 최소두께 도포과정을 통해 확인된 Doctor Blade 방식을, Layer-by-Layer 공정으로 다수의 적층 코팅 과정을 통해 실용적인 단열복합재를 제작하는 것을 목표로 추진하였다.

11.2.2. 단위 Layer 공정 최적화

■ 단위 Layer 두께 결정

- Layer-by-Layer 공정을 위한 일단계로, Unit Layer 공정의 최적화가 먼저 필요한데, 본연구에서는 최적접합을 위해 마이크로 중공입자를 매우 낮은 농도로 희석된 바인더에 혼합해서 사용하므로, 마이크로 중공입자 밀도 혹은 부력차로 표면으로 segregation 되는 현상을 방지하는 것이 주된 난점으로, ~0.2mm 정도의 단위 Layer 두께를 기반으로 진행시 매우 안정된 구조가 반복적으로 이루어질 수 있음을 파악하였다 (먼저 PVDF 바인더 위주로 추진).

- 0.2mm 단위 Layer 두께로 도포한 결과가 그림 11.16에 나와 있는데, SEM 이미지에 의하면, film top 에서는 마이크로 중공입자간의 최소면적 바인더 접합이 유지됨을 일차적으로 확인할 수 있다. 기판과 접촉했던 쪽에서 관찰되는 접촉경향은 (코팅막을 물리적으로 제거한 후에 SEM 관찰한 결과), capillary force 측면에서 기판과의 추가적인 interaction에 기인해, fiber 혹은 그물형태로 마이크로 중공입자간의 최소접촉의 개념이 유지가 되고 있으며, 추가적으로 기판에 도포시 (예. 단열목적으로 건물벽 혹은 유리창에 도포시) 단열성능을 침해하지 않는 범위에서 높은 접착력을 얻는데 도움이 되는 경향이 다.

- 본연구에서는 마이크로 중공입자간 최소접촉을 목표로, 최소량의 바인더를 사용하였으므로, 공정 초기에는 충분한 양의 희석제로 인해 중공입자가 floating할 수가 있으나, 결국은 희석제가 모두 증발하고 나면 최소량의 바인더는 중공입자간에 주로 위치하게 되어, 자연적으로 중공입자는 다시 가라앉아 된다. 따라서, 기존 공정에서와 같은 마이크로 중공입자가 없는 순수 바인더 층이 별도로 존재하지 않아, 기판으로부터의 단열성능을 향상시키는 측면이 된다.

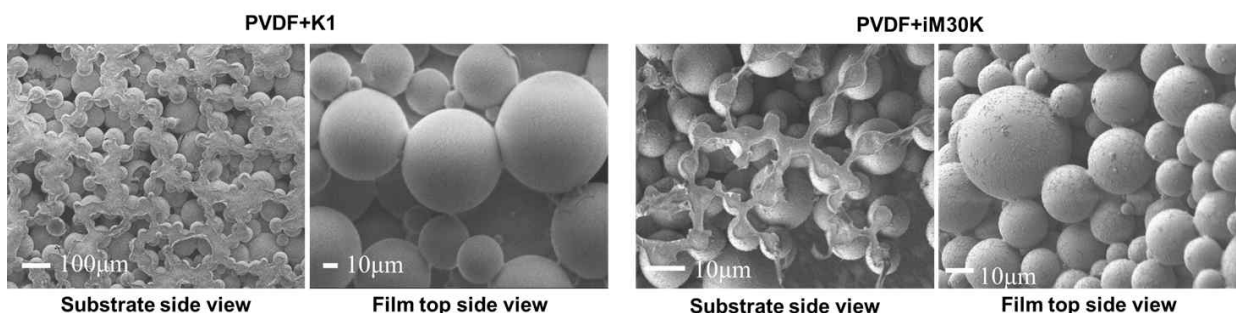


그림 11.16. 0.2mm 단위 두께로 Doctor Blade 방식으로 유리기판에 도포시 (PVDF + K1입자 혹은 iM30K), 기판접촉면과 코팅막의 top에서 관찰되는 최소접촉 경향

■ Layer-by-Layer 공정에 의한 실용적 두께의 단열재 제작

- 위에서 확인된 0.2mm 두께의 단위 Layer 도포 공정을 반복하여, 실용적인 두께의 재료를 제작하는 과정으로, 매 Layer 공정마다 Doctor Blade의 Gap을 0.2mm씩 증가를 시켜, 원하는 두께에 이를 때까지 Doctor Blade 도포 공정을 반복하게 된다. 약 7번을 반복하여, ~1.4mm 두께의 단열재를 제작한 결과가 그림 11.17에 나와 있다.

- 그림 11.17(a)의 제작된 단열재의 두께쪽 단면을 전자현미경으로 관찰한 결과에 따르면, 7차례 반복한 Layer들간의 경계부의 뚜렷한 contrast가 보이지 않는데, 이는 Layer-by-Layer 공정에 따른 각 Layer 간의 연결이 매우 효율적으로 이루어짐을 보여 주며, 원하는 두께에 이를 때까지 공정을 반복하더라도 동일한 특성이 유지됨을 알려주는 결과이다.

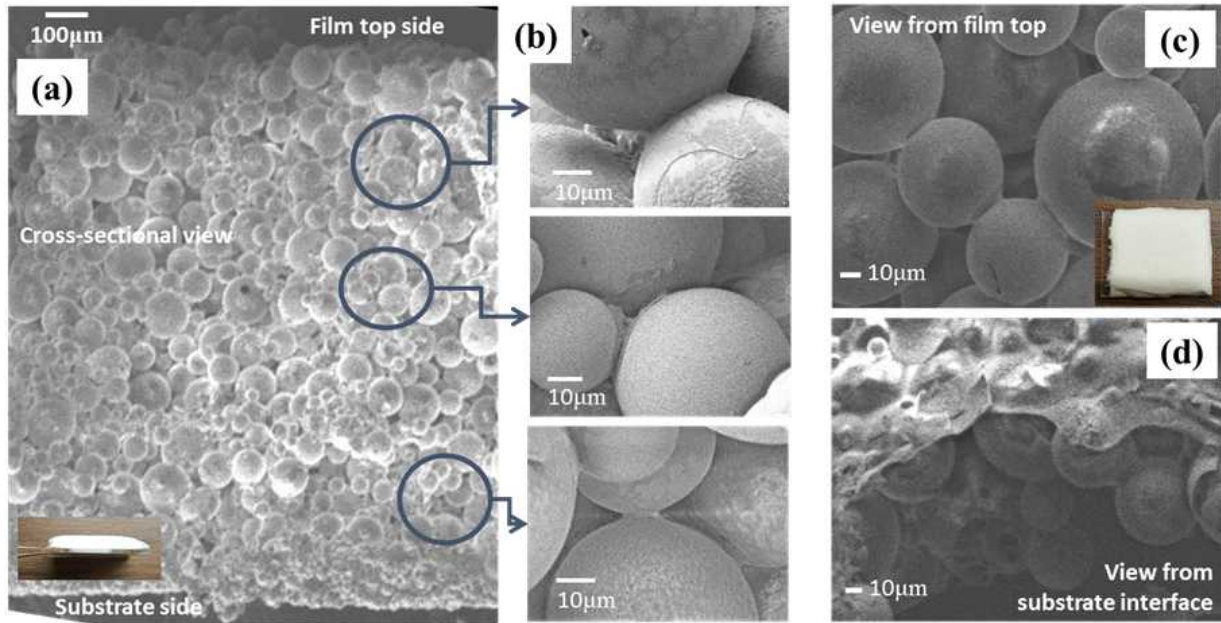


그림 11.17. K1 중공입자와 PVDF 바인더를 기반으로, Layer-by-Layer 공정을 수행하여, ~1.4mm 두께의 단열재를 제작한 결과. (a)와 (b)는 전자현미경으로 관찰한 단열재의 단면이며, (c)는 단열재의 top 그리고 (d)는 기판과 접촉했던 면의 관찰 결과

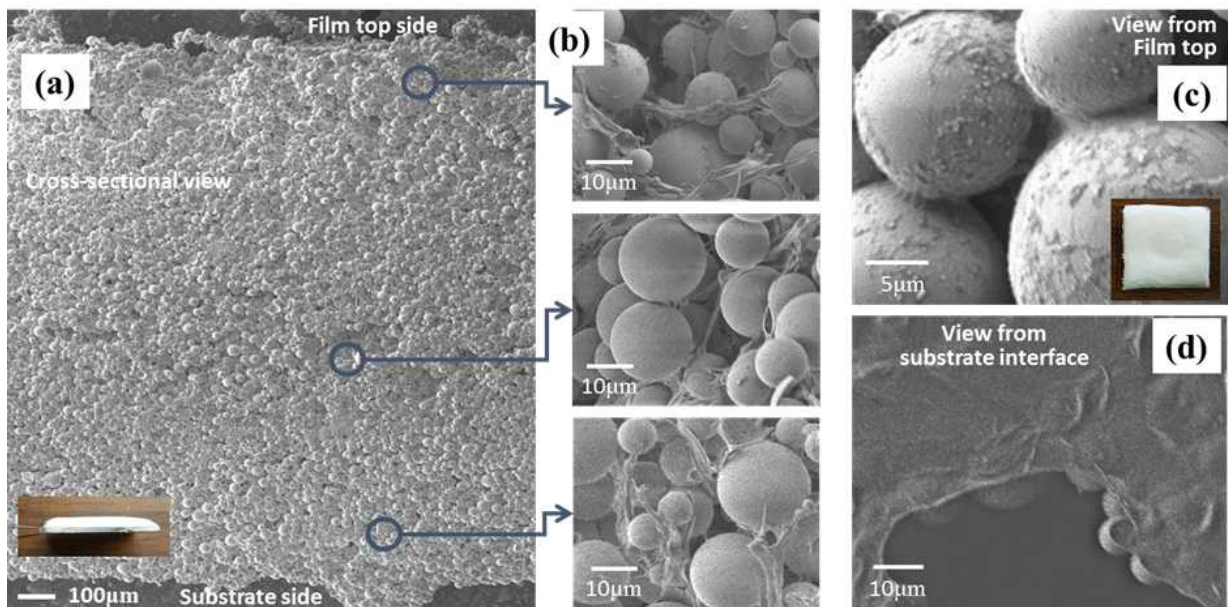


그림 11.18. 그림 9,17과 유사하나, iM30K 중공입자와 PVDF 바인더를 기반으로 진행한 결과 비교

그림 11.17(b)에서, 선택된 몇 군데 다른 두께 위치에서도, 마이크로 중공입자간의 최소접촉이 효율적으로 구현됨을 알 수 있다.

- 그림 11.17(c)에서, 제작된 단열재의 top에서도 최소접촉이 유지가 됨을 알 수 있다. 그림 11.17(d)에 보이는 기판접촉부에서는 Layer-by-Layer 공정의 반복으로 인해 바인더가 연속적인 막을 형성함이 보이는데, 그 두께가 마이크로 중공입자에 비해 훨씬 얇고, 바로 접촉하고 중공입자층에도 침투를 하지 않는 경향을 보인다. 이는 단열특성을 최대한 끌어올리는데 도움이 되고, 동시에 필요시 기판과의 접착력까지 보장할 수 있는 유리한 측면이 된다.

- iM30K 중공입자 (K1에 비해, 직경은 더 크고, 벽은 더 두꺼운 중공입자; 단열특성은 덜 우수하나, 기계적 강도는 더 우수 예측) 및 PVDF 바인더 혼합물 기반으로도, Layer-by-Layer 공정이 효과적으로 이루어짐을 그림 11.18에서 볼 수 있다. iM30K 입자의 경우는 입자직경이 더 작아, 입자간에 바인더 솔루션이 형성하는 유동직경이 줄어들어, 마이크로 직경의 긴 섬유 형태의 바인더가 형성되는 경향이 보이는데, 이는 단열특성에 큰 영향을 주지 않으면서 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 측면으로 예측된다.

■ 비교 평가를 목적으로, 에폭시 바인더를 기반으로 기존 단열재 준비

- 다음 절들에서 설명될, 단열 및 기계적 특성 평가를 위해, K1 및 iM30K 중공입자를 전통적인 바인더인 에폭시에 혼합하여, 유사한 Layer-by-Layer 과정으로 단열재를 제작하여 비교대상으로 마련하였다.

- 그림 9.19에서와 같이, 에폭시 바인더를 사용하는 경우에는, 마이크로 중공입자들이 바인더에 거의 묻히는 형태의 경향으로, 입자간 최소접촉 경향을 얻기가 어려웠다. 또한, 충분한 양의 바인더 대비, 화살표로 표시된 바와 같이, 중공입자간의 열수축을 차이 등으로 인해 간극이 발생하여, 기계적 강도 측면에서 불리한 요소로 작용하게 된다.

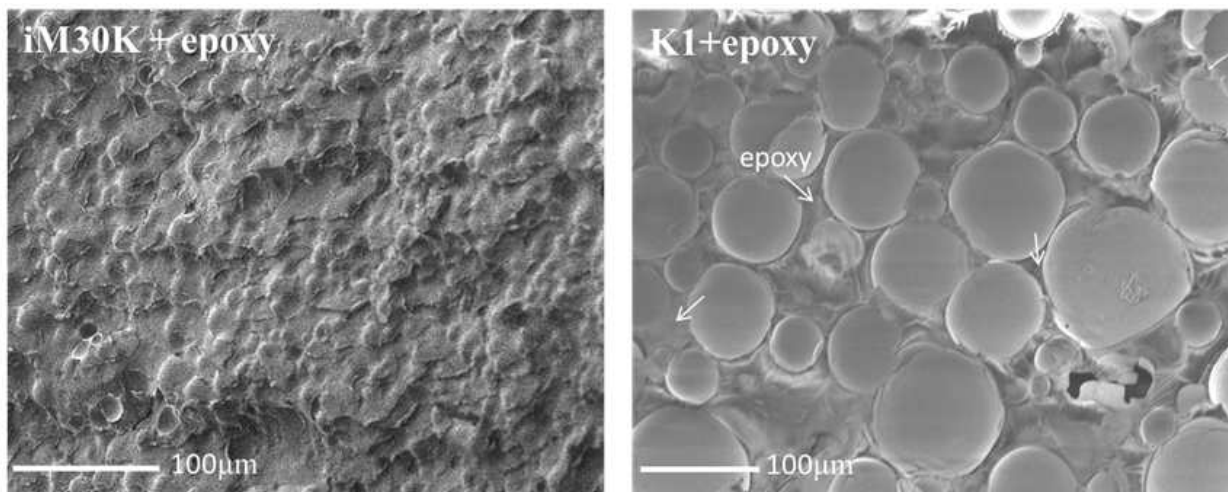


그림 11.19. iM30K/K1 중공입자를 기존의 에폭시 바인더를 기반으로 제작한 샘플 특성

11.3. 제작된 단열재의 성능평가 방식 개발 및 기본 특성평가 결과

본연구에서 개발된 단열재 제작 기술은, 개발 초기 과정에서 기본원리 검증을 수반한 다양한 조건의 테스트 및 분석이 요구되나, 표준화된 크기의 샘플 특성만을 평가할 수 있는 표준 성능 평가 장비에 의존하기가 용이치 않아, 별도의 평가 방식을 개발하였다.

■ Steady 열전도도 측정 장치 제작 및 측정

- 열전도도 측정 방식의 선택 : 단열성능 평가에 핵심적인 열전전도 측정 방식은 크게 steady 방식과 transient 방식으로 나뉘어지는데, 추가적인 밀도와 비열의 측정이 필요한 transient 방식에 비해, 정량적인 정확도가 높은 steady 방식이 선호되며, 본연구에서는 제작된 샘플 크기와 두께에 적합한 측정 장치를 직접 제작하여, 열전도도 측정을 수행하였다. 그림 11.20에 제작된 steady 방식 열전도도 측정 장치의 개요도, 그림 11.21에 실제 제작된 장치의 사진이 나와 있다.

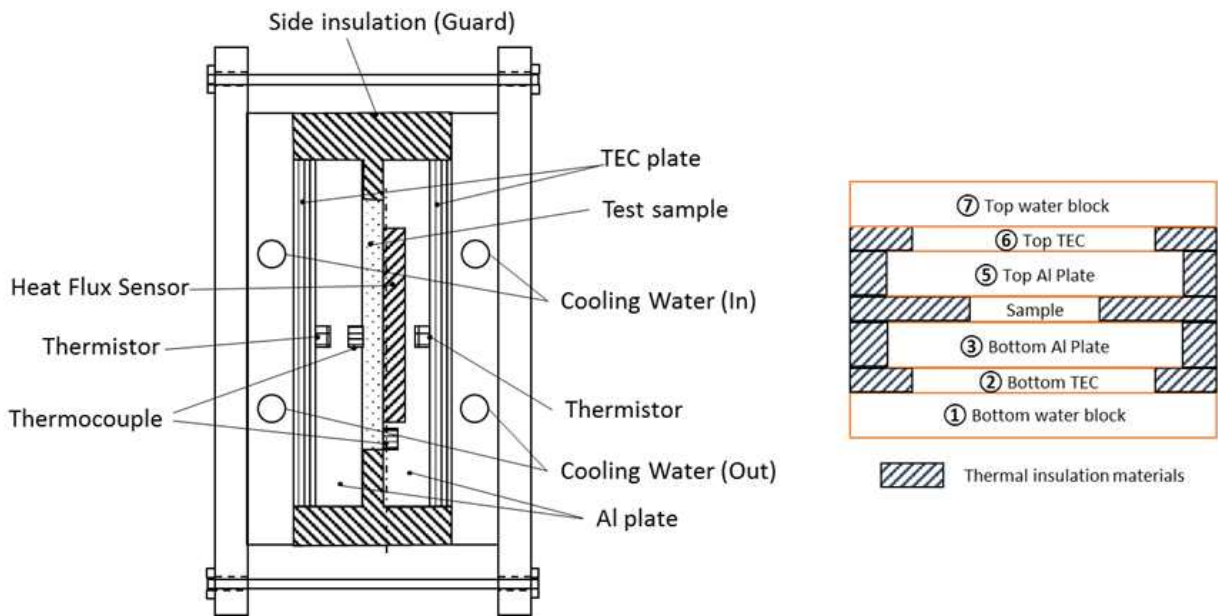


그림 11.20. 열전도도 측정 장치의 개요도

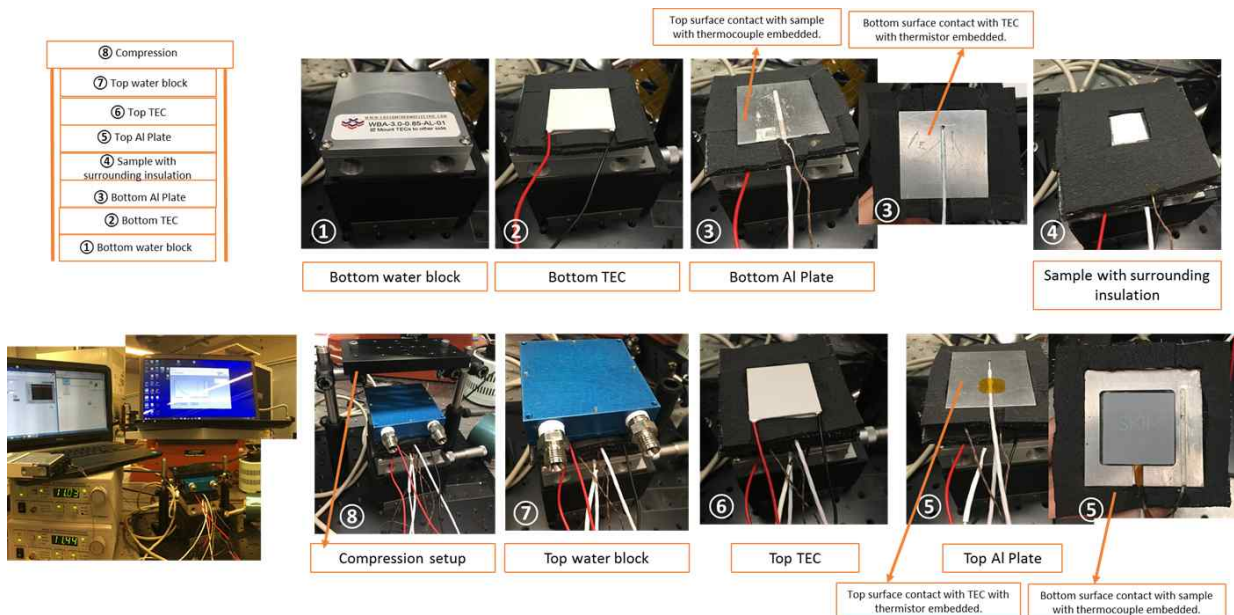


그림 11.21. 열전도도 측정 장치의 실제 제작 및 측정 과정

- 열전도도 측정 장치의 제작 과정 : 제작된 열전도도 측정 장치는, Hot side와 Cold side에 각각의

TEC (Thermoelectric Cooler/Heater), 콘트롤러 (Model 350, Newport사) 및 thermistor를 이용하여 정밀하게 온도를 유지하였고 (0.01도 정밀도), 2개의 Calibration 된 thermocouple을 이용 정밀한 온도차를 측정하였다 (36 Gauge Type T, Omega). 두 온도단의 추가적인 온도 안정성 보장을 위해, water circulation 기반 cooling plate를 각 온도단에 추가로 설치하였다. Hot side 및 Cold side 사이에 흐르는 Heat flux의 정밀한 측정을 위해 Heat flux 센서 (gSKIN-XO 677C, GreeTEG AG사)를 삽입하여 측정하였다. 각 요소의 조립시, 예상되는 열저항을 최소화하기 위해, 신축성이 있는 열전도성 테이프를 삽입하여, clamping 구조로 전반적인 조립을 수행하였다. 또한, thermocouple 삽입이 열저항을 유발하는 것을 방지하기 위하여, 열전도성이 우수한 알루미늄 블록에 groove를 가공하여 thermocouple을 부착하였다. 측면으로의 열손실을 최소화하기 위해, 스폰지 등의 단열재로 shield를 하였다.

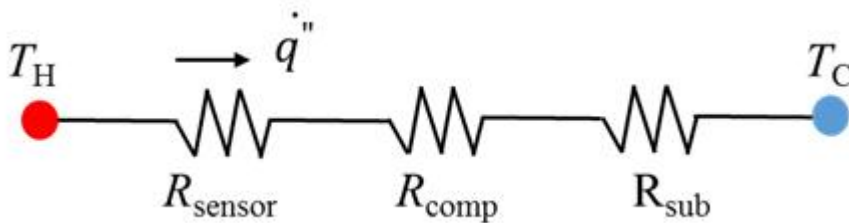


그림 11.22. 제작된 단열재의 열전도도 산출을 위한 등가 열저항 회로

- 열전도도 산출 과정 : Hot side 와 Cold side는 상온 조건에서 1도 정도의 차이로 유지한 상태에서, thermocouple로부터 정밀하게 측정된 온도차와 Heat flux sensor로부터 측정된 값으로부터, 그림 9.22에 나와 있는 Fourier 열전도 법칙에 근거한 열등가회로 해석을 통해, 제작된 단열재의 열전도도를 산출하게 된다. 직렬의 열등가 회로는 Hot 과 Cold side의 온도 측정 지점 사이에 위치한, heat flux sensor, 단열재 (composite layer) 및 유리기판의 열 저항들을 포함한다. 따라서, 측정된 온도차와 heat flux로부터, $(T_H - T_C) / (q'') = R_{\text{sensor}} + R_{\text{comp}} + R_{\text{sub}}$ 로 total 열저항을 산출해 낸 후, 알려진 heat flux sensor의 열저항 ($R_{\text{sensor}} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ K m}^2/\text{W}$, from catalog)과 유리기판의 열저항 ($R_{\text{sub}} = L_{\text{sub}}/k_{\text{sub}} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ K m}^2/\text{W}$)을 대입하면, 단열재의 열저항 (R_{comp})을 산출해 낼 수 있다. 산출된 단열재의 열저항은, $R_{\text{comp}} = L_{\text{comp}}/k_{\text{comp}}$ 의 관계로부터 도포된 두께 (L_{comp})를 적용하면 단열재의 열전도도 (k_{comp})가 결정이 된다. 열전도성 테이프의 열저항은 $1.7 \times 10^{-4} \text{ K m}^2\text{W}^{-1}$ (taken from catalog) 이므로, 각 요소간의 접촉 열저항들은 단열재 열전도도 산출에 거의 영향을 주지 않아 무시 가능하다

- 이러한 과정으로 산출된 K1 입자 및 PVDF 기반 단열재는 $\sim 0.047 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 으로 산출이 되고, K1 입자 및 에폭시 기반 단열재는 $\sim 0.11 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 정도로 산출이 되어, 기존 기술 대비, 최소접합 기술로 $\sim 42.7\%$ 비로 열전도도를 감소시킨 결과이다 (적외선 이미지 기반 열전도도비 산출값과 다음 절에서 비교).

■ 적외선 영상 기반 단열 특성 분석 방식 개발

- 적외선 영상 단열 특성 분석 원리 : 흑체복사 현상으로 물체의 온도에 따라 Planck 분포에 근접하는 스펙트럼의 방사 (emission)을 하게 된다. 상온 근처의 물체는 적외선대에서 방사가 이루어지므로, 적외선 영상의 분석을 통해, 제작된 단열재의 온도를 비접촉식으로 측정할 수 있고, 이를 단열 특성 분석에 활용할 수 있다. 이를 위해, FLIR사의 T400 적외선 카메라를 사용하였다 (온도 정밀도는 1도, 적외선 이미지 샘플링 주파수는 60 Hz).

- 기본 분석 방식 : 본연구에서는, 제작된 4가지 단열재들을 (K1입자+PVDF 및 iM30K입자+PVDF을, 기존 단열재에 해당하는 K1입자+에폭시 및 iM30K입자+에폭시 와 비교) 동시에 100도로 이미 설정된 hot plate에 동시에 놓은 후, 시간별로 공기와 접촉하고 있는 단열재의 표면에 관한 적외선 영상을 capture

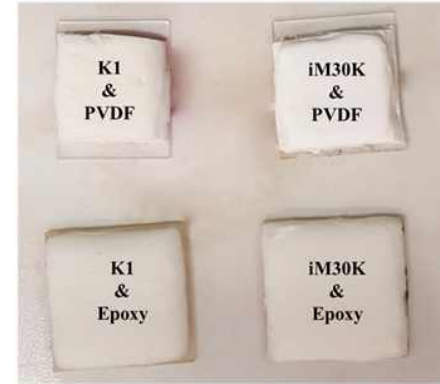
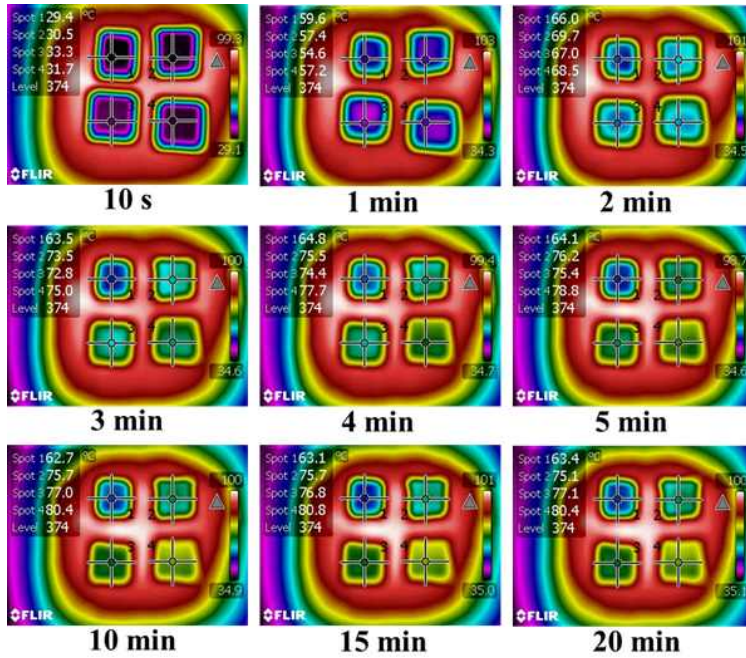


그림 11.23. 본연구에서 제작된 단열재를 100도의 Hot plate에 올린 후, 시간별로 capture한 적외선 영상. 이를 통해, steady 및 transient한 단열 성능 분석을 수행하였다.

하여, steady 및 transient한 가열특성을 분석하는데 활용하였다. 그림 11.23에 가열과정에 관한 적외선 영상 capture 결과가 나와 있다.

추가적으로, 가열과정이 steady한 상태에 이른 후에는, 상온의 알루미늄 블록 상으로 모든 샘플을 동시에 위치시킨 후 냉각과정에 대해서도 동일한 적외선 영상 capture를 수행하였다. 그림 11.24는, 적외선 영상에서 추출된 각 단열재 샘플별로 가열 및 냉각과정에서 시간별 온도변화를 그래프로 표시하였다.

- 샘플별 Steady 온도 분석을 통한 단열성능 해석 : 가열과정에서 steady 상태에 이른 후, 최종온도가 샘플별로 차이가 보이는데, 특히 K1 입자 + PVDF 바인더를 기반으로 마이크로 중공입자간 최적융합을 구현한 샘플이 동일하게 100도의 유지되는 hot plate 상에서 뛰어난 단열특성을 보이고 있다. 단열재의 steady한 상태에서의 최종 표면온도는 표 11.1에 요약이 되어 있으며, K1+PVDF는 64.6도로 표면온도 유지함을 알 수 있다; 에폭시를 기반으로 한 기존기술 기반 단열재 샘플의 80도 정도 대비. 제작된 단열재 샘플 중 iM30K+PVDF의 경우에는 기존기술 기반 샘플 대비, 2-3도 정도의 표면온도 감소로 단열 효과의 개선도가 약한 편인데, 이는 마이크로 중공입자의 크기가 작고 특히 벽두께가 두꺼워 마이크로 중공입자 자체의 열전도도가 크기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 벽두께가 얇아, 단열특성이 우수한 마이크로 중공입자 (K1 입자)를 사용하는 것이 중요한 요소임이 파악된다.

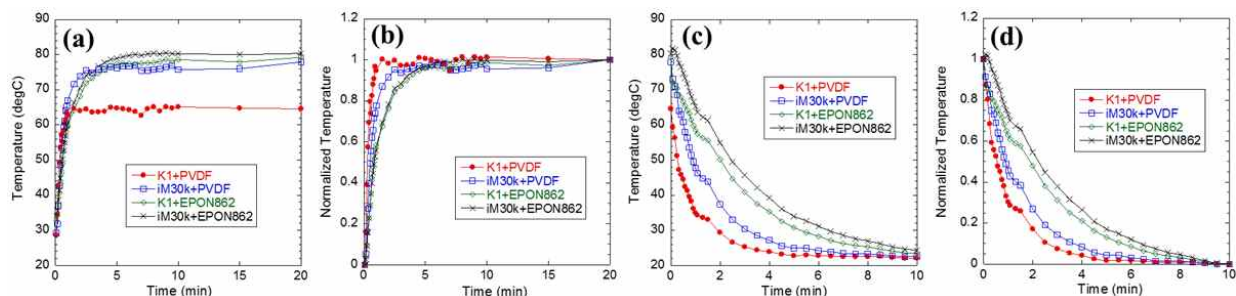


그림 11.24 적외선 영상에서 (그림 11.23) 추출된 각 단열재 샘플별, 가열 및 냉각과정에서 시간별 온도변화에 관한 그래프

표 11.1. 적외선 영상을 기반으로 측정된 샘플별 steady 온도 (가열과정) 및 가열/냉각 시상수

Composites	K1+PVDF	iM30K+PVDF	K1+EPON862	iM30K+EPON862
Steady Temperature (°C)	64.6	77.9	79.2	80.4
Heating time constant (min)	0.375	0.7	1.32	1.28
Cooling time constant (min)	0.85	1.57	2.59	3.1

적외선 영상으로 취득한 steady 온도를 통해서도, 상부의 공기와 대류 열전달조건 및 하부의 100도로 등온조건을 고려하여, Fourier 법칙에 따른 열등가회로 해석을 통해, 단열재의 열전도도에 관한 관계식을 이끌어 낼 수 있다. 그림 11.25에 열등가회로가 표시되어 있으며, 다음 식을 이끌어 낼 수 있다.

$$\frac{T_1 - T_2}{L_{sub}/k_{sub} + L_{comp}/k_{comp}} = \frac{T_2 - T_{\infty}}{1/h}$$

단열재의 경우 열저항 (L_{comp}/k_{comp})의 값이 기판의 열저항 (L_{sub}/k_{sub})에 비해 훨씬 크므로, 다음과 단순화된 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{k_{comp}}{hL_{comp}} = \frac{T_2 - T_{\infty}}{T_1 - T_2}$$

따라서, 설정한 Hot plate 온도 (T_1), 알려진 대기온도 (T_{∞}), 그리고 측정된 단열재 표면온도 (T_2), 단열재의 두께 (L_{comp}) 및 대류열전달 계수 (h)를 대입하면, 단열재의 열전도도(k_{comp})를 산출할 수 있다. 그러나, 대류열전달 계수 (h)는 강제유동이 없는 공기 중에서 대략 $1-10 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 으로 넓은 폭으로 변하기 때문에, 열전도도의 정확도에 큰 영향을 미치게 되어, 본 실험에서와 같이, 동일한 h 조건이 적용된 다른 단열재 샘플에 대해 달리 측정된 단열재 표면온도 (T_2)대해, 열전도도의 상대적인 비를 구하는 것이 더 의미가 있다고 판단이 된다. 단열재 표면온도 (T_2)가 64.6도로 측정된 K1+PVDF 샘플과, 79.2도로 측정된 K1+에폭시 샘플에 대해, 열전도도의 비를 구해보면, 대략 43.5%로 앞서 steady 열전도도 측정법에 의거한 42.7%와 유사한 범위를 가짐을 알 수 있다.

결론적으로, 본연구에서 개발된 적외선 영상법은, 개발될 다양한 단열재의 단열특성을 손쉽게 상대비교를 수행하는데 유리한 방법이라 할 수 있다.

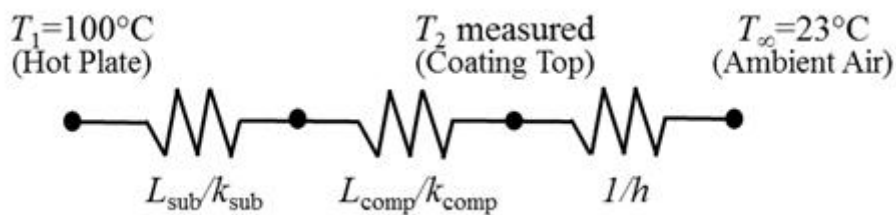


그림 11.25. 100도의 hot plate상에 단열재를 위치시키고, 적외선 영상 방식으로 steady 온도를 측정했을 시, 단열재의 열전도도 산출을 위한 열등가회로

- 샘플별 transient 온도 분석을 통한 열적성능 해석 : 표 11.1에 정리가 되어 있는 바와 같이, 최소접촉을 기반으로 제작한 단열재는, 급속히 가열되고 또한 급속히 냉각되는 특성이 측정되었으며 (4배 정도 차이), 이는 방재용으로 매우 유리한 측면이 된다.

■ 광학현미경 실시간 관측 환경에서 tensile 테스트를 통한 상대적 기계강도 평가

- 마이크로 중공입자간 최소접촉 강도 파악 : 본연구의 핵심내용 중 하나는 마이크로 중공입자 간 최소접촉을 구현함으로써, 단열특성을 향상코자 하는 것이나, 그 경우 기계적 강도의 유지가 관건이 된다.

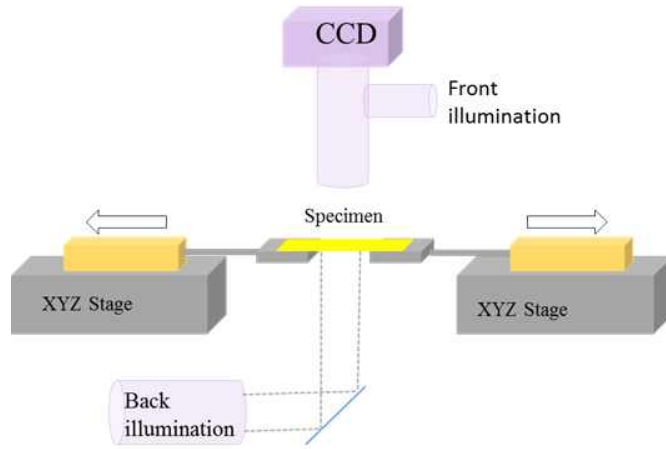


그림 11.26. 광학현미경 실시간 관측 환경에서 tensile 테스트 셋업 (상대적 기계강도 평가 목적)

이를 위해, Doctor Blade 방식을 사용 최소두께로 도포한 K1입자+PVDF 그리고 iM30K+PVDF 코팅막을 기판에서 제거한 후, 광학현미경 아래서 tensile test를 수행함으로써 복합재료 레벨에서 최소접촉 부분의 강도에 관한 정성적 판단을 내리는 것을 일차적 목표로 삼았다. 이를 위해 자체적으로 구성한 평가 셋업의 개요도는 그림 11.26에 나와 있다.

- K1 입자 + PVDF 바인더 기반 단열재의 기계강도 : 그림 11.27(a)의 실시간 광학현미경 이미지에서 보듯이, 제작된 샘플의 tensile과정을 진행하여 재료가 fracture되기 시작하는 단계까지 진행을 하였을 때도, 최소접촉을 하고 있던 바인더는 원래 길이의 수십 배로 늘어난 이후에야 fracture 뒀이 관찰이 된다. 이는 최소접촉하에서는 바인더와 마이크로 중공입자간의 접착력이 바인더 물질 자체의 강도를 초과한다는 증명이 된다.

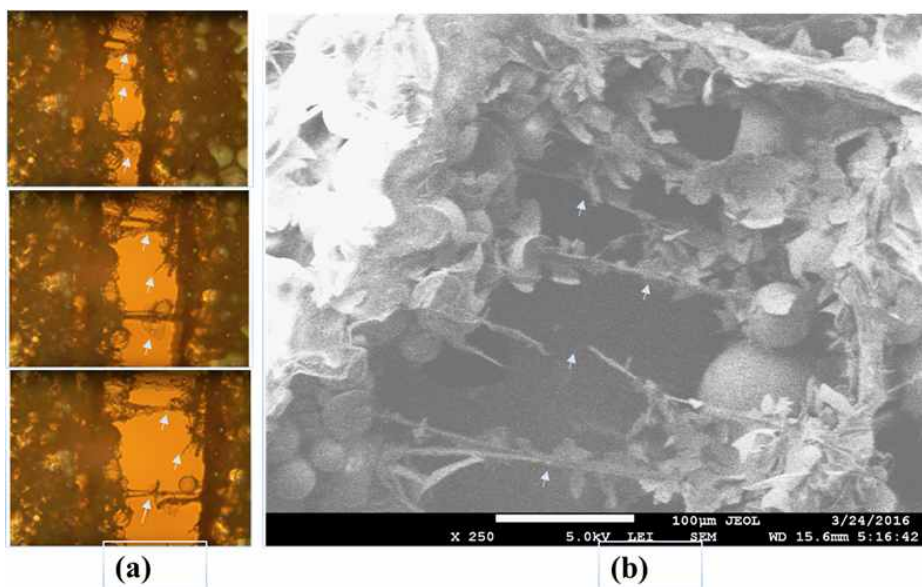


그림 11.27. K1입자와 PVDF 바인더를 기반으로 단열재의 기계적 강도 평가 결과

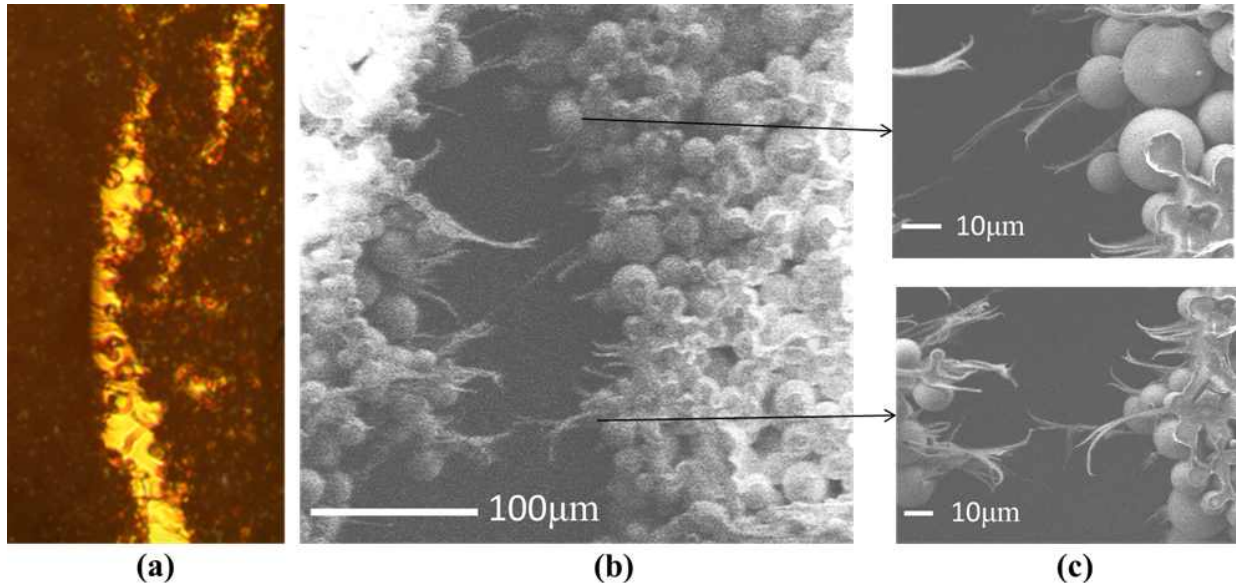


그림 11.28. iM30K 입자와 PVDF 바인더를 기반으로 단열재의 기계적 강도 평가 결과

또한, 그 이후, SEM에 의한 상세 분석에 의하면 (그림 11.27(b)), 그 과정에서 대다수의 K1입자들이 fracture 되는 가운데에서도 binder가 버티고 있었음을 추가적으로 알 수 있다. 결국 PVDF 바인더 자체의 강도 및 최소접촉을 하고 있는 마이크로 중공입자와 바인더간의 접착력이 K1 입자 자체의 강도를 초과하고 있다는 것을 증명하는 내용으로, 마이크로 중공입자와 바인더간의 접착이 흔히 약화되는 기존의 단열재 대비 (그림 11.19 참조)상당한 기계적 강도를 기대할 수 있는 근거가 된다. 또한, 변형 및 곡면 platform에 적용시에도 유연성 있게 변형을 흡수하면서 기계적 강도를 유지할 수 있는 경향.

- iM30K 입자 + PVDF 바인더 기반 단열재의 기계강도 : 그림 11.28에 평가 결과가 나와 있는 바와 같이, iM30K 입자 기반으로 제작한 단열재로 기본적으로 우수한 마이크로 중공입자와 바인더간의 강도가 확인이 된다. 다만, iM30K 입자는 자체의 기계적 강도가 더 커, fracture 과정에서 입자가 보존이 된다.

11.4. 레이저 후처리 및 단위 Layer 두께 조정에 의한 실용적 단열재의 성능 향상

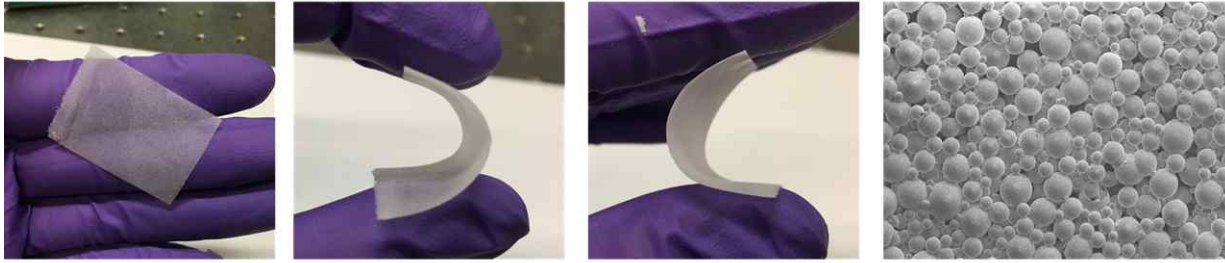
■ 단위 Layer 두께 결정 실험

- 단위 Layer 두께 조정 효과 연구의 필요성 : 앞 절에서 0.2mm의 단위 Layer 두께의 설정을 통해, 균일성 측면에서 우수한 단열재 제작 결과를 설명한 바 있다. 그러나, 실용적인 단열재 제작시 생산성 측면에서, 일차적으로 단위 Layer 두께의 증가 효과를 더 세밀하게 검증할 필요가 있다. 또한, 레이저 후처리 과정시, 레이저의 흡수깊이 혹은 레이저 가열 깊이와도 연관하여, 적합한 단위 Layer 두께에 관한 상세한 연구가 필요하다.

- 단일 Layer 공정 샘플의 기계적 특성 : 그림 11.29에 Bending 테스트 결과가 나와 있듯이, 제작된 단위 Layer 두께의 얇은 샘플은 우수한 유연성을 보였으며, bending 테스트 이후에도 마이크로 중공입자의 파손이 관찰되지 않았다 (그림 11.29 오른쪽의 SEM 이미지 참조). 이는 임의의 곡면 구조 혹은 flexible한 구조물을 단열시키는 용도에 매우 유리한 측면이다.

- 0.5mm 단위 Layer 두께로 Layer-by-Layer 공정을 수행한 결과 : 그림 11.30에 동일한 K1입자 + PVDF 바인더 혼합물을 기반으로 0.2mm 대비 다소 증가한 0.5mm의 단위 Layer 두께의 도포 과정을 5회 반복하여 제작한 2.5mm 두께의 단열재의 특성을 볼 수 있다. 0.2mm 단위 Layer 두께 기반 공정 대비, 마이크로 fiber 구조가 다소 관찰이 되나, 마이크로 중공입자 간 최소면적 접합의 경향 및 두께방향의 균일도 또한 비교적 우수한 것으로 판단이 된다. Steady 방식으로 측정한 열전도도는 $0.041 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 단열특성이 다소 개선이 되었는데, 이는 충분한 단위 Layer 두께를 사용함으로써 각 단위 Layer내에서 최적융합 과정이 인접 Layer의 간접이 줄어든 상황에서 효율적으로 이루어진 결과로 판단이 된다.

0.2mm single layer coated PVDF+K1 sample



0.5mm single layer coated PVDF+K1 sample

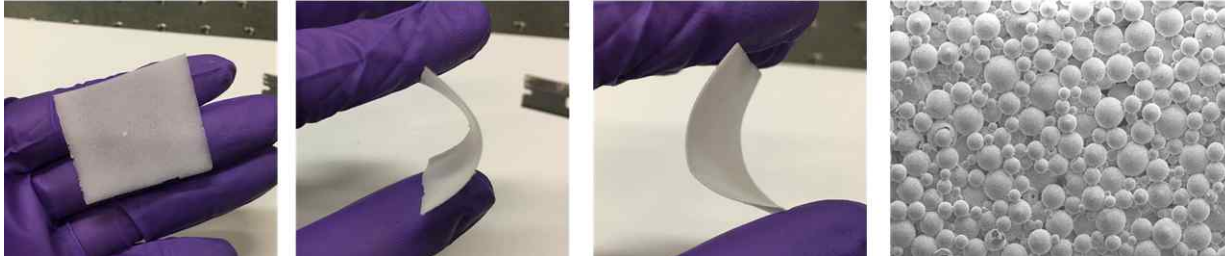


그림 11.29. 단위 Layer의 두께 0.2mm 및 0.5mm로 단일 Layer 코팅한 복합재료의 Bending 특성 (K1+PVDF 기반). 오른쪽에 각 두께 샘플을 Bending 테스트한 후 전자현미경으로 관찰한 결과.

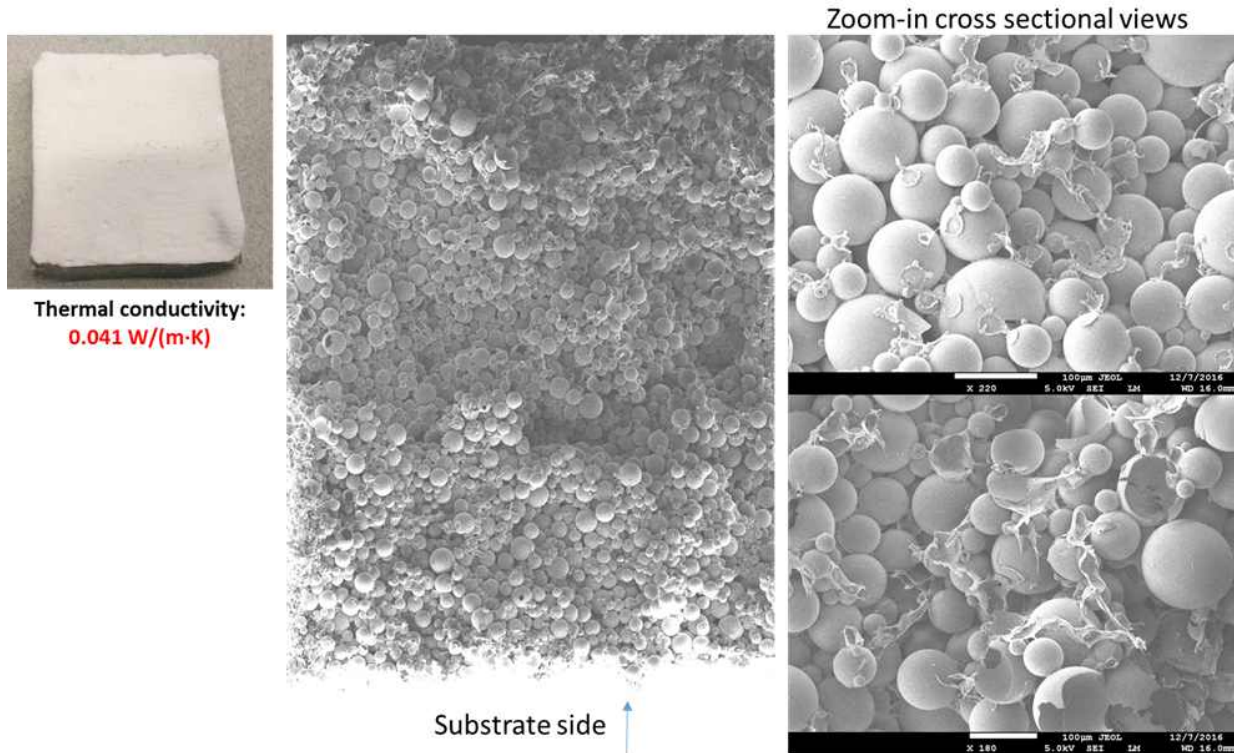


그림 11.30. 단위 Layer의 두께를 0.5mm로 상향조정하여 도포 제작한 2.5mm 두께의 단열재의 전자현미경 단면 분석 결과 (K1+PVDF 기반)

- Layer-by-Layer 공정으로 제작된 단열재의 3 point bending 및 압축 강도 테스트 (0.5 mm 단위 Layer 두께 기반) : 실제 건축용 단열재로 운반 혹은 설치시 요구되는 기계적 강도 특성 중 하나로, 3-point bending 및 압축 테스트를 진행하였다 (그림 11.31은 테스트 장비 및 fracture 시까지 3 point bending 테스트 과정을 보여준다). 그림 11.32에서 fracture에 도달할 때까지 측정된 Stress-Strain 커브를 볼 수 있는데 1MPa 이상의 비교적 우수한 bending 강도를 가지며, 그림 11.33에 fracture에 도달할 때까지 측정한 압축 강도 측정 결과에서 0.6 MPa 정도 및 40 MPa에 근접하는 compressive modulus로 비교적 우수한 탄성영역에서의 Bending 강도를 보임을 파악하였다 (bending을 더 진행시 buckling 혹은 마이크로 중공입자의 파손 및 densification 단계로 더 높은 하중에서 견디는 fracture 과정이 관찰). 비교로 도시된 레이저 후처리된 샘플의 결과는 다음 절에서 설명한다.



그림 11.31. Layer-by-Layer 공정으로 제작된 단열재의 3 point bending 테스트 장치 및 파손과정

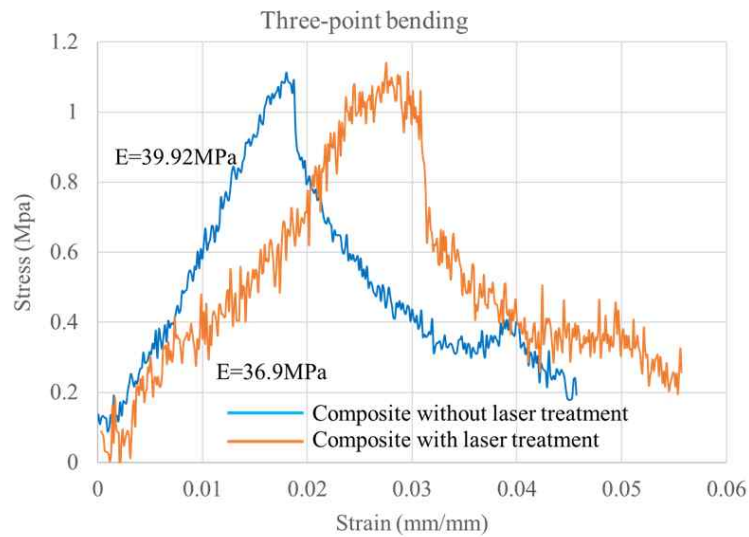


그림 11.32. 그림 11.31의 3 point bending 테스트 과정에서 측정된 stress-strain 커브

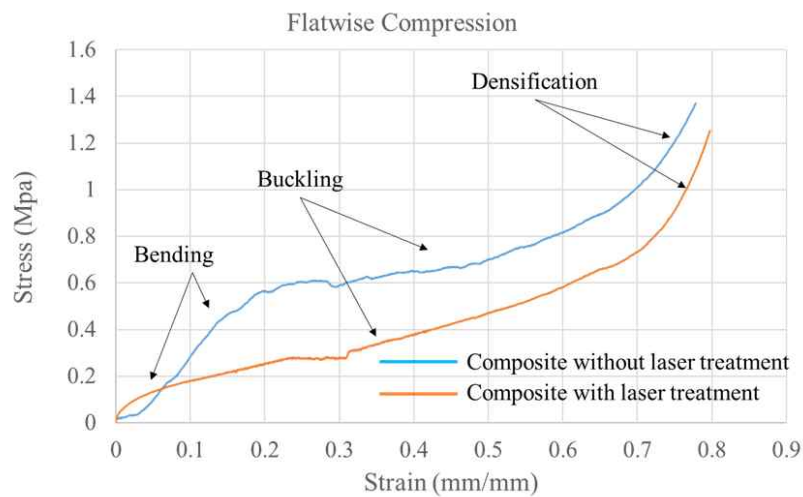


그림 11.33. Layer-by-Layer 공정으로 제작된 단열재의 압축 강도 측정 결과

- CO₂ 레이저 후처리시 단위 Layer 두께의 효과 : 마이크로 중공입자간 최적융합 조건에 관련된 Doctor Blade 도포 파라미터와는 별도로, 레이저 후처리시 레이저의 흡수깊이 및 레이저의 가열깊이 측면에서 단위 Layer 두께의 선정 과정이 별도로 요구된다. 그림 11.34는 단위 Layer 두께를 각각 0.25, 0.5, 1, 1.5mm 조건으로 도포한 후, 레이저 파워별 흡수 및 가열 양상을 파악하기 위한 기본 실험결과

를 보여준다. 주목할 점은 유사한 레이저 파워 및 레이저 스캔 조건에서도 단위 Layer 두께의 증가에 따라, 레이저 조사의 효과가 급격히 증가한다는 점으로, 이는 1.5 mm 두께의 단위 Layer 도, 레이저가 충분히 후처리를 수행할 수 있을 가능성을 암시한다. 그러나, 1 mm 이상의 두께 적용시에 관찰된 기계적인 crack을 감안하여, 일차적으로 0.5 mm의 단위 Layer 두께를 기준으로 레이저 후처리 효과에 관한 실험을 진행하기로 하였다.



그림 11.34. 단위 Layer 두께에 따른 레이저 흡수 및 가열 정도의 변화 실험 (5mm 직경의 레이저 빔을 동일하게 3 mm/s로 raster-scan 한 결과, 매 라인마다 1mm의 오프셋 부여 조건, K1 입자 +PVDF 기반 샘플)

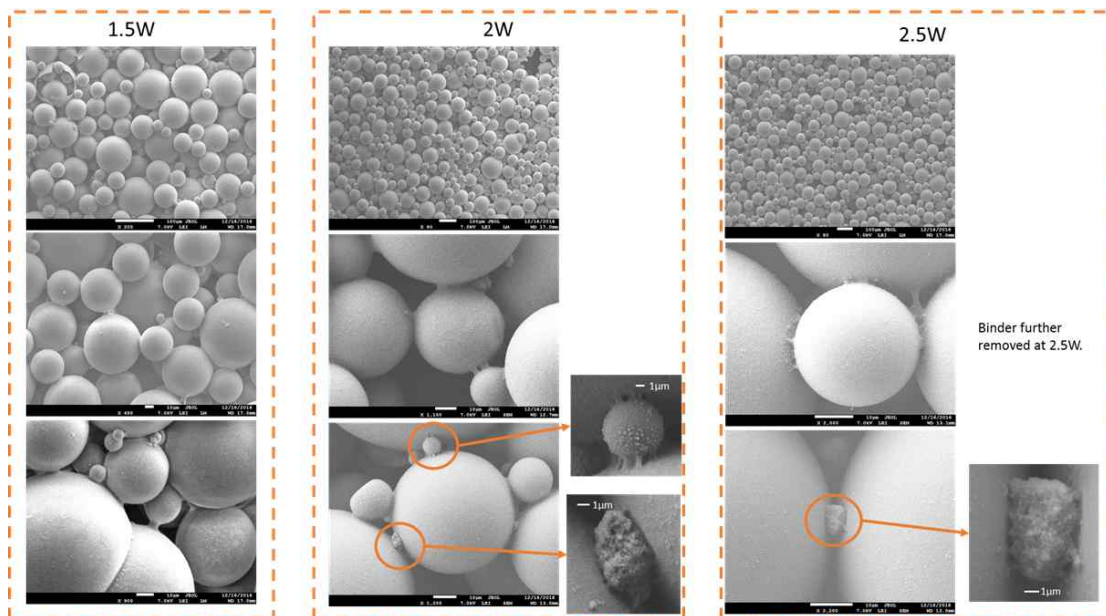


그림 11.35. 단위 Layer 두께를 0.5mm로 설정한 조건에서 레이저 파워에 따른 레이저 후처리 경향 (그림 11.34의 조건에 상응; 바인더 제거 및 일부 바인더의 레이저 포밍 과정이 관찰됨)

그림 11.35에, 최적조건에 근접하는, 단위 Layer 두께를 0.5mm로 설정한 조건에서 레이저 파워에 따른 레이저 후처리 경향이 나타나 있다 (그림 11.30의 조건에 상응). 레이저 파워의 증가에 따라, 바인더 제거 경향이 향상되며, 추후 상세히 설명하겠지만, 특히 일부 바인더에서는 레이저 포밍 과정이 관찰되었다; 바인더와 일부 잔존하는 희석제의 증발점의 차이를 이용, 선택적으로 희석제 성분을 증발시킴으로써, 최적점합부의 바인더에 추가적인 포밍 (foaming)이 진행된 결과로, 단열 특성에 기여하는 대목임.

■ Layer-by-Layer 공정과 레이저 후처리 공정의 결합에 의한 실용적 단열재 성능 향상

- Layer-by-Layer 공정 및 레이저 후처리 공정의 결합 : 그림 11.36에 나와 있는 바와 같이, CO₂ 레이저 후처리 공정을 매 도포 공정 이후 수행을 하여, 원하는 두께에 이를 때까지 반복하였다.

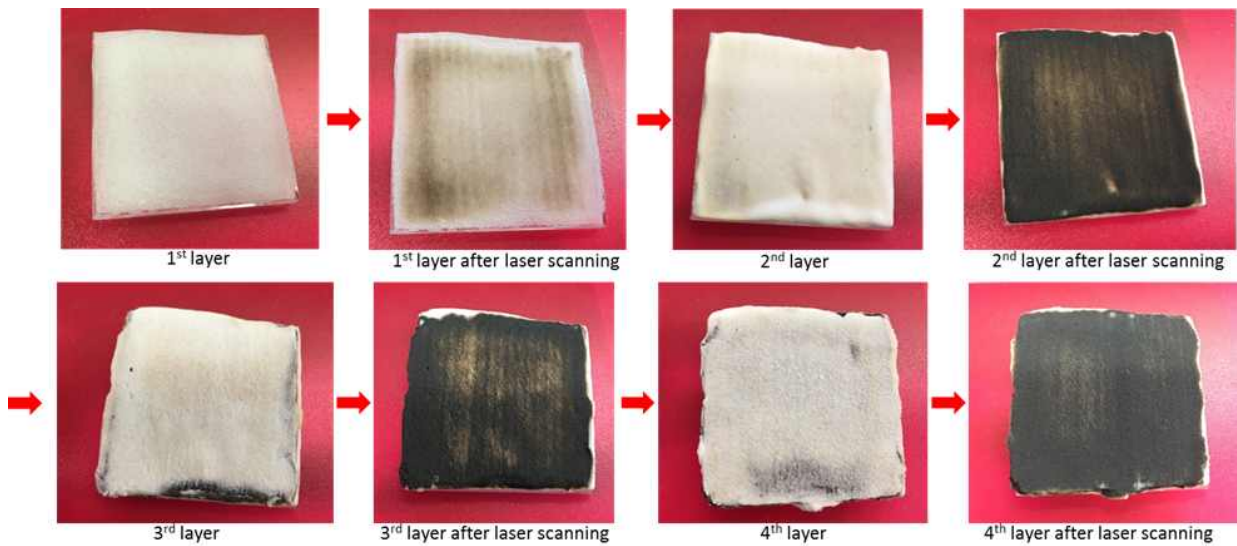


그림 11.36. Layer-by-Layer 공정 및 레이저 후처리 공정의 결합 과정

- 후처리 레이저 조건에 따른 단열 성능 향상도 변화

. 1W 레이저 파워 및 2mm/s 레이저 스캔 조건 (그림 11.37 결과 참조) : 열전도도가 레이저 후처리 이전의 $0.041 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 대비 $0.034 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 낮추어 단열성능의 향상 경향을 확인하였다. 1W의 레이저 파워는 단열재의 기본 형상은 크게 변화시키지 않았으나, 상당 분량의 바인더를 제거하였고, 잔류 바인더는 나노입자 형태로 입자간 최소면적 접합을 돕는 형태를 보인다. 특히, 일부 마이크로 사이즈의 잔류 바인더에는 수많은 나노의 기공이 형성됨이 보이는데, 이는 일부 남은 희석제의 선택적 증발 과정으로 형성된, 레이저 포밍 과정으로 해석이 되며, 단열 특성 향상에 추가적인 기여를 한 것으로 판단이 된다. 레이저 포밍과정은 비교적 낮은 레이저 파워 (1W)로 상대적으로 오랜 시간 (2mm/s의 상대적으로 느린 스캔 속도) 레이저 조사를 통해 안정적으로 이루어질 것으로 예측된다.

. 1.5W 레이저 파워 및 2mm/s 레이저 스캔 조건 (그림 11.38 결과 참조) : 열전도도가 레이저 후처리 이전의 $0.041 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 대비 $0.033 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 감소하였다. 1W 파워 조건 대비, 1.5W 파워 또한 전체 단열재 형상에 큰 영향을 미치지 않는 않았으나, 더 많은 분량의 바인더의 제거와 함께, 잔류 바인더는 용융 후 응고된 마이크로 혹은 나노 섬유 형태의 입자간을 연결하는 경향을 보여, 단열특성 및 기계적 강도 향상에 기여한 것으로 판단된다. 레이저 포밍의 흔적 또한 일부 관찰이 된다.

. 2W 레이저 파워 및 2mm/s 레이저 스캔 조건 (그림 11.39 결과 참조) : 열전도도가 레이저 후처리 이전의 $0.041 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 대비 $0.0325 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 감소하였으나, 열전도도 측정을 위한 clamping 과정 후 샘플에 crack이 발생하였다. 바인더의 잔류량도 대폭 감소하였고, 레이저 포밍 과정도 일부 관찰이 되었다. 그러나, 일부 마이크로 중공입자가 녹은 후 변형이 되기 시작하는 조건으로, 잔류응력의 축적으로 인해, 쉽게 샘플에 손상이 가는 조건으로 판단된다.

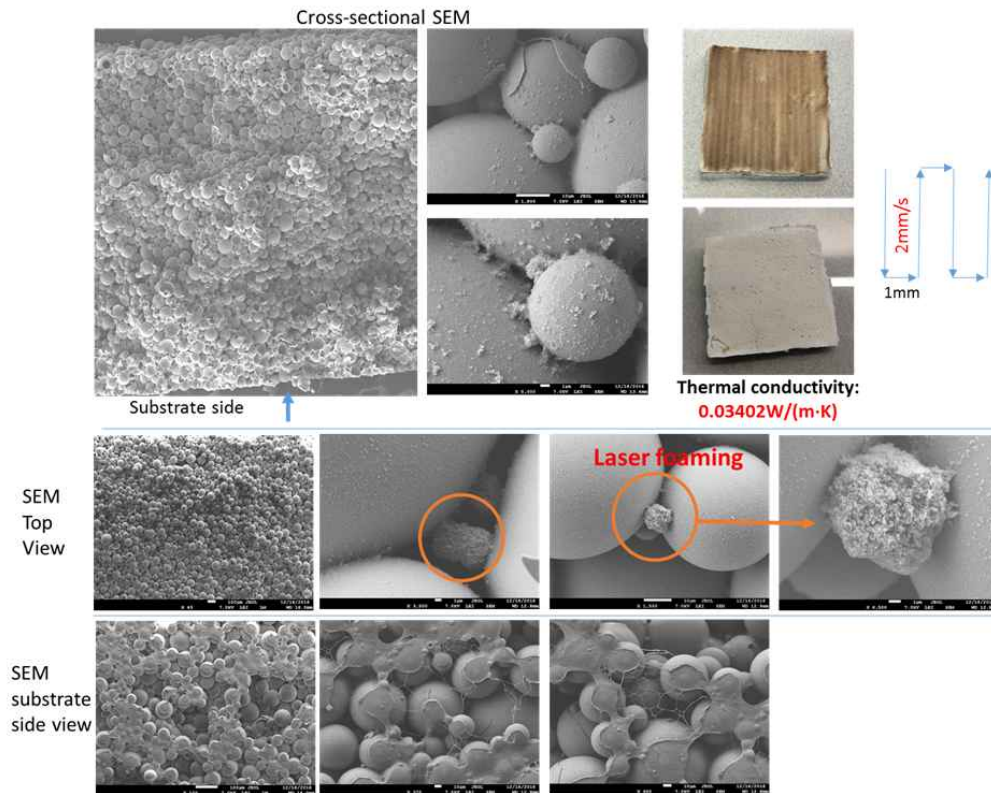


그림 11.37. 1W 레이저 파워 및 2mm/s 레이저 스캔 조건에 의한 레이저 후처리 공정 적용 결과

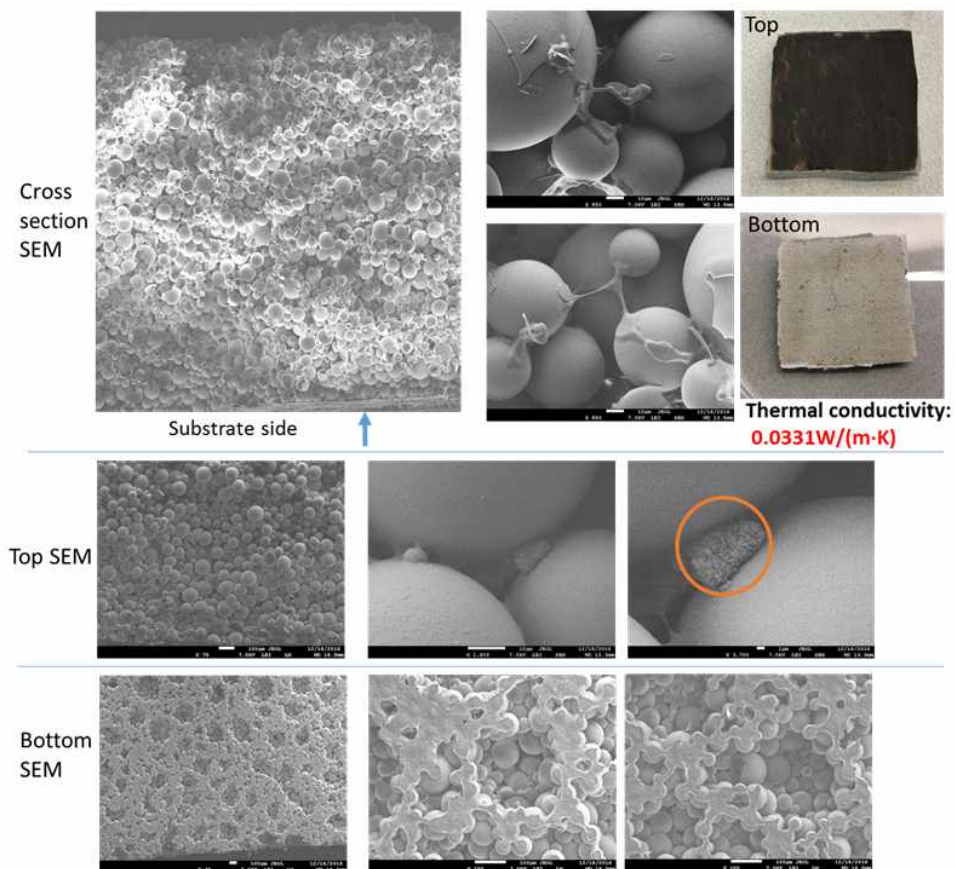


그림 11.38. 1.5W 레이저 파워 및 2mm/s 레이저 스캔 조건에 의한 레이저 후처리 공정 적용 결과

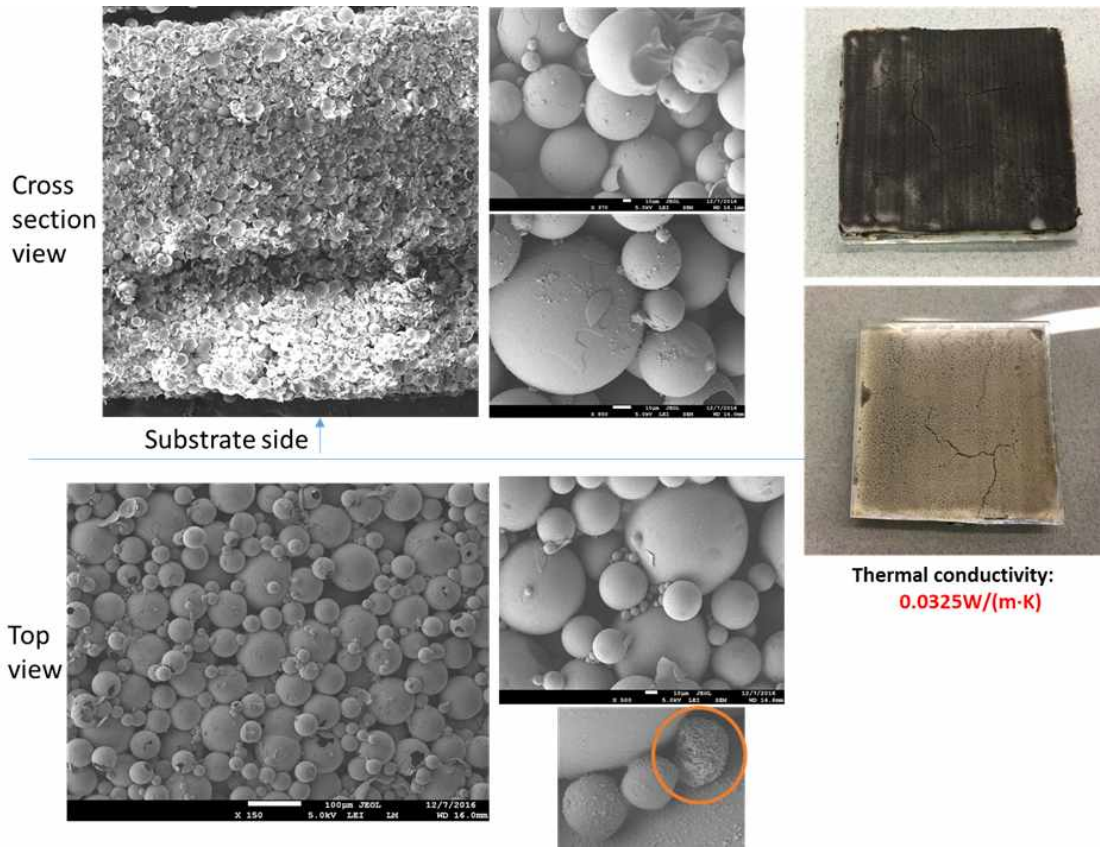


그림 11.39. 2W 레이저 파워 및 2mm/s 레이저 스캔 조건에 의한 레이저 후처리 공정 적용 결과

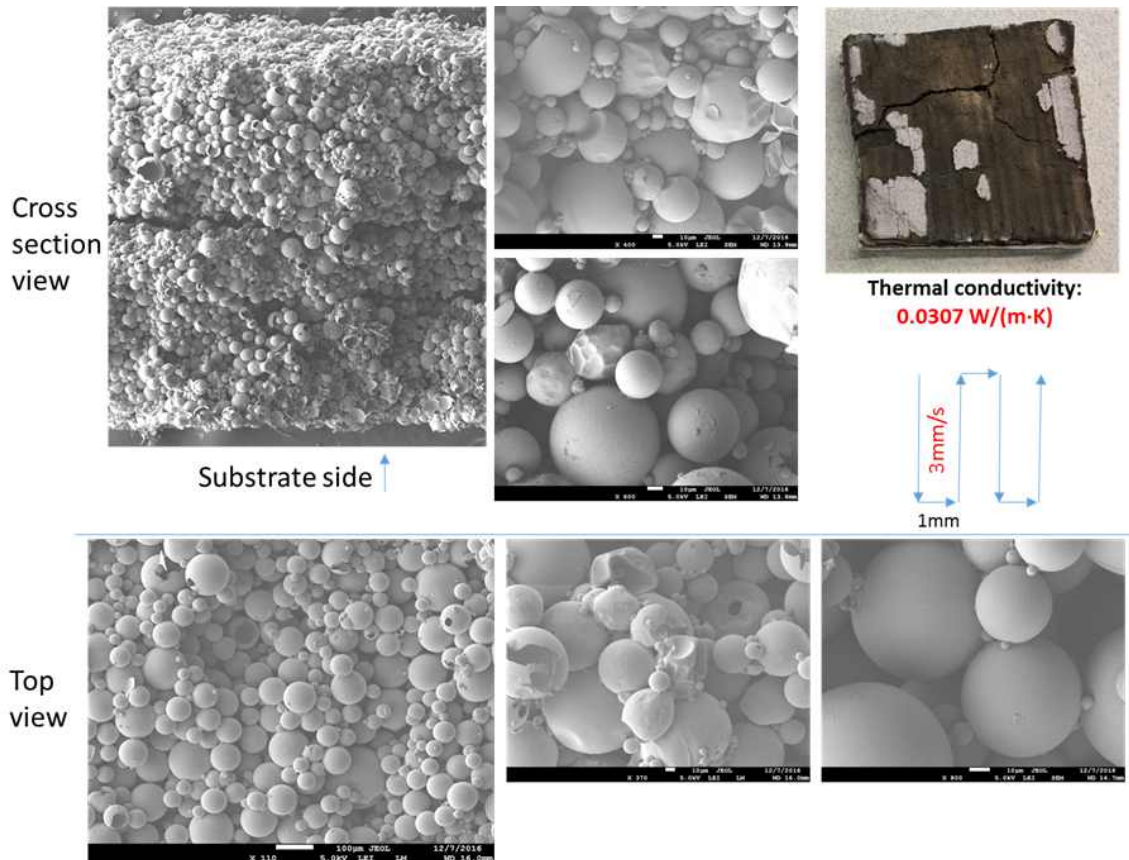


그림 11.40. 3W 레이저 파워 및 3mm/s 레이저 스캔 조건에 의한 레이저 후처리 공정 적용 결과

. 3W 레이저 파워 및 3mm/s 레이저 스캔 조건 (그림 11.40 결과 참조) : 3W로 파워의 상한을 높이기 위한 시도로, 레이저 스캔 속도를 3 mm/s를 증가시킴으로써 평균 레이저 조사시간을 감소시킨 결과이

다. 열전도도는 $0.0307 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 가장 많이 감소하였으나, 열전도도 측정을 위한 clamping 과정 후 샘플이 심하게 파손이 되어, 실질적인 단열재료의 활용은 힘든 조건에 해당한다. 이는 마이크로 중공입자가 녹거나 소결공정까지 진행되는 단계로 잔류응력의 축적이 심한 결과로 판단된다.

- Bending 및 압축 강도 테스트 결과 : 앞 절의 그림 11.32 및 그림 11.33을 다시 참조하면, 레이저 후처리 공정 전후의 bending 및 압축 강도의 차이를 파악할 수 있다. 레이저 후처리 후 bending 특성은 탄성영역이 확장이 되어, Young's modulus의 감소에도 불구하고 유연성이 증가하였는데, 이는 레이저 조사에 의해 상당 부분 제거되고 남은 바인더 분량이 액상에서 마이크로 입자간의 접착력을 크게 향상시킨데 기인한 것으로 판단된다. 압축 강도의 경우 탄성변형 영역이 감소된 형태로 측정이 되는데 이는 레이저 후처리 공정이 완충 역할을 하는 바인더의 양이 감소하였고, 그 과정에서 마이크로 중공입자가 밀도가 높아지는 방향으로 재배치가 일어난 것에 기인하는 것으로 판단된다.

- Layer-by-Layer 공정으로 제작된 단열재의 cutting 테스트 : 건축재료로서, 제작된 복합단열재료를 자유롭게 임의의 크기로 잘라서 사용할 수 있는지 여부를 테스트하기 위하여, 면도칼을 사용하여 재료를 cutting시 재료손상이 없는지 확인하였다. 그림 11.41을 참조하면, 레이저 후처리 전후의 샘플에 대해, 각각 자유롭게 cutting이 가능하며, cutting된 edge를 제외한 샘플의 주요부에는 손상이 관찰되지 않았다.

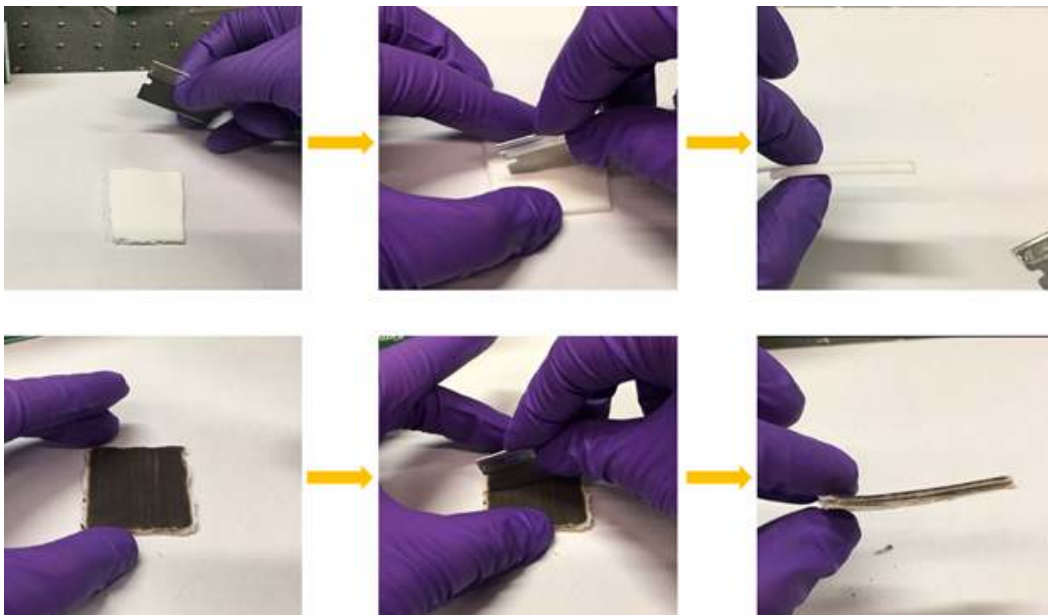


그림 11.41. 제작된 단열복합재료의 cutting 테스트. 레이저 후처리 전(위) 후(아래)에 관해 평가)

- Thermogravimetric Analysis (TGA) 기반 고온 특성 측정 결과 : Layer-by-Layer 공정으로 제작된 단열복합재료를 상온에서 800도의 고온의 환경에 위치시켰을시 중량의 감소 경향을 파악함으로써, 특히 기계적 강도에 중요한 역할을 담당하는 바인더의 잔류량을 관찰코자 하는 목적으로, TGA 실험을 진행함. 그림 11.42에 결과가 나와 있듯이, 레이저 후처리를 거치지 않은 단열복합재료의 경우에는 섭씨 500도 정도에서, PVDF 바인더의 심한 열적 손실로 weight loss가 급격히 관찰이 되며, 800도의 고온에 이를 때까지 weight loss가 계속되어 고온강도에 문제가 커질 것으로 예상된다. 반면, 레이저 후처리를 거친 단열복합재료의 경우에는, 500도에서의 weight loss 자체도 상당히 감소되었고 800도 고온에 이를 때까지 추가적인 손실분량이 크게 감소한 경향을 보여, 고온용 단열 복합재료로서도 매우 유리한 특성을 보인다.

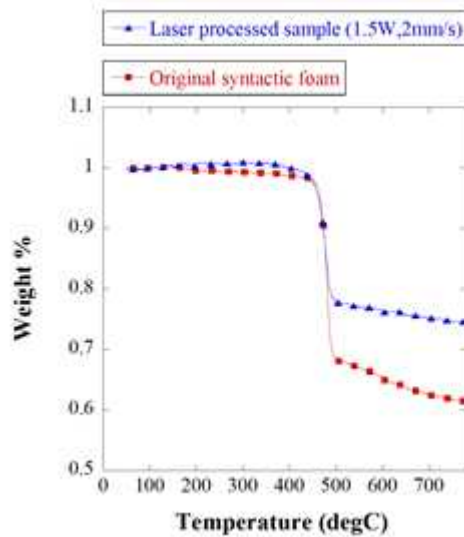


그림 11.42. TGA 기반 고온에서 바인더 손실 분량 측정 결과 (레이저 후처리 전후 비교)

- 향후 진행 방향 : 현재까지의 레이저 후처리 과정은 5 mm로 비교적 작은 직경의 레이저빔을 스캔함으로써 이루어졌으나, 이 경우 샘플의 국부적인 가열로 온도구배가 크게 형성되어 열변형을 크게 유발하는 조건에 해당하며, 국부적인 가열은 또한 상대적으로 큰 열확산을 유발하므로 목표온도에 도달하기 위해 상대적으로 큰 레이저 파워로 보충할 수밖에 없게 되어 전반적으로 샘플에 열적인 부하를 증가시킴으로써 열응력 축적을 유발한다. 향후 레이저 빔의 확장 및 고속으로 multiple 스캔하는 전략을 도입시, 전반적인 열응력을 완화시킬 뿐만 아니라, 요구 레이저 파워의 감소 및 공정속도 향상으로, 레이저 후처리 공정의 생산성 및 성능을 훨씬 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 다양한 바인더를 기반으로 제작된 단열복합재료에 관한 효과도 검증 중에 있다.

11.5. 마이크로-나노 중공입자간 최적융합을 통한 단열 성능 향상

■ 기본 전략 : 기본원리 검증 및 성능평가가 이루어진 마이크로 중공입자간의 최적융합 바인더 구조를 기반으로, 그림 11.43과 같이 (과제 제안시 주관기관이 제안한 개념도), 추가적으로 레이저 합성기술로 개발된 실리카 중공 나노입자를 바인더에 첨가하여, 단열특성이 더욱 향상된 마이크로-나노 중공입자간 최적융합 구조의 제작하는 것이다. 즉, 이미 최소접촉면적의 바인더를 통한 마이크로 중공입자간의 연결 부위에 나노 중공입자를 첨가하여, 추가적인 phonon scattering을 유발함으로써, 단열특성을 더욱 향상하고자 하는 시도이다.

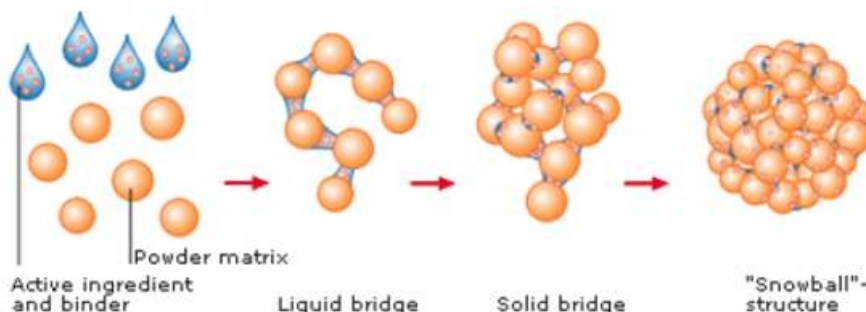


그림 11.43. 마이크로-나노 중공입자간 최적융합 기본전략 (과제 제안시 주관기관이 제안한 개념도)

- Fumed Silica 나노입자 (국내 OCI사 제공) 첨가로 사전 비교평가 진행
- Fumed Silica 나노입자 (Konasil fumed silica 제품)를 주관기관을 통해 국내 OCI사에서 입수하여,

다양한 농도의 PMMA 바인더 솔루션에 첨가하여 사전 테스트를 진행하였다.

- 그림 11.44에서 보이는 바와 같이, fumed silica 나노입자를 첨가시 정도의 급격한 증가로 마이크로 중공입자간의 최소면적 접합을 방해하는 요소로 작용을 하였다. 일부 관찰되는 최소면적 접합부에는 fumed silica 입자가 균일하게 분포되나, 결과적인 열전도도는 $0.045 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 미만의 값에 도달할 수가 없었다. 그림 11.45 (출처 : 제품 카탈로그)에서 보는 바와 같이 fumed silica 입자가, 매우 균일한 크기 분포의 나노입자이지만 중공입자가 아니어서 단열성능 향상에는 근본적으로 한계가 있음을 파악하였다.

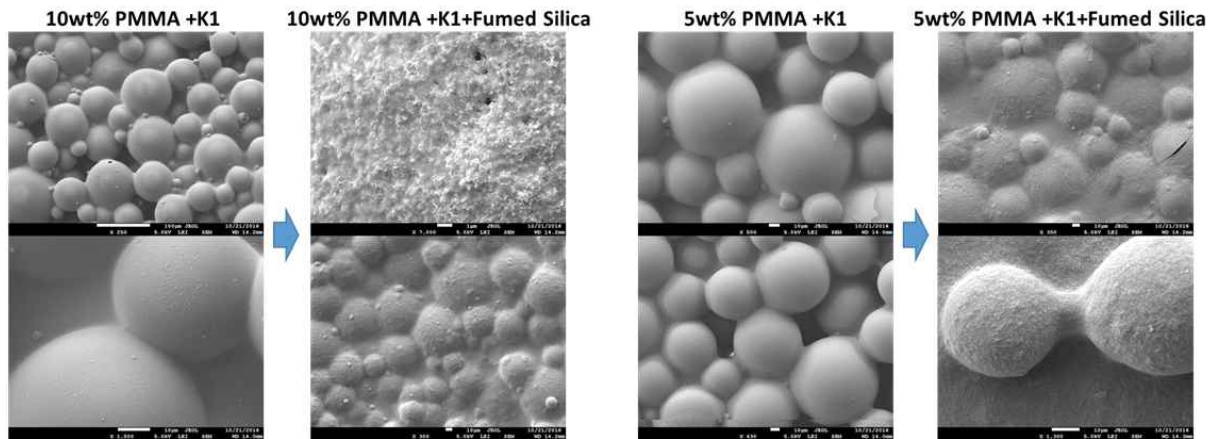


그림 11.44. Fumed silica (국내 OCI사 제공) 나노입자를 첨가하여 제작한, 마이크로 중공입자 단열재 구조 (PMMA 바인더 기반)

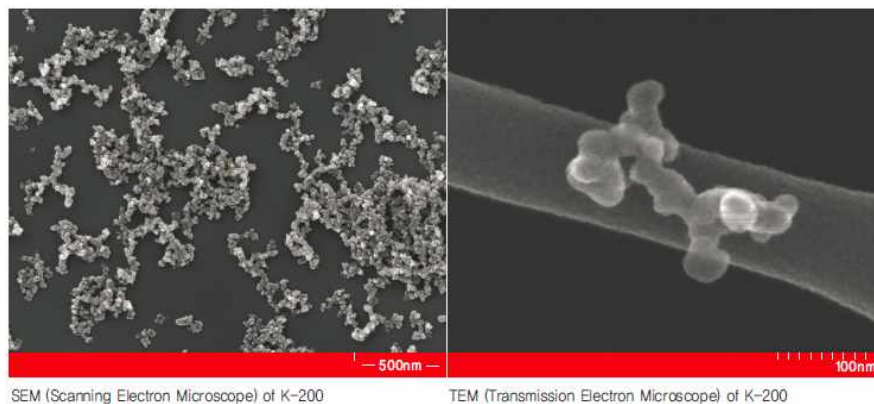


그림 11.45. Fumed silica 나노입자의 전자현미경 분석 자료 (출처 : 제품 카탈로그)

■ 합성한 나노 중공입자의 혼합이 가능한 바인더 조건 탐색 및 단열 성능 향상 관찰

- 합성한 나노 중공입자의 혼합이 가능한 바인더 조건 (CMC 혹은 CMC+SBR 바인더) : 본연구에서 합성한 중공 나노입자는 water 용매를 기반으로 합성되었으므로, 기본 용매를 치환하지 않고 직접 혼합을 할 수 있는, water 기반의 CMC 혹은 CMC+SBR 바인더가 필요하였다.

- CMC 혹은 CMC+SBR 바인더 기반 제작된 단열재의 기본 성능 평가 : 합성된 나노 중공입자를 첨가하기 전 사전 비교평가 목적으로, 나노 중공입자 없는 CMC 혹은 CMC+SBR를 기반으로 단열재를 제작하고 단열성능을 평가하였다. 그림 11.46에서 K1 마이크로 중공입자와 혼합하여 제작한 단열재를 볼 수 있다 (0.2 mm 단위 Layer 두께). CMC 및 CMC+SBR 바인더 기반의 경우 모두 최소면적 마이크로 중공입자 접합 성능이 향상됨을 알 수 있다. CMC 바인더만 단독으로 사용하였을 경우에는, 상대적으로 기계적 강도가 낮음이 관찰되었으나 (열전도도 측정시 clamping으로 compression을 가할 시 약간의 손상 발생), SBR을 추가한 CMC+SBR 바인더의 경우는 그림 11.46에서 보이는 바와 같이, 얇은 두께의 격막 형상의 바인더 구조가 형성되어 마이크로 중공입자간의 연결하고 있으며, 이 경우 단열특성 (열전도도 $0.0325 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 및 기계적 강도가 모두 향상됨이 확인되었다.

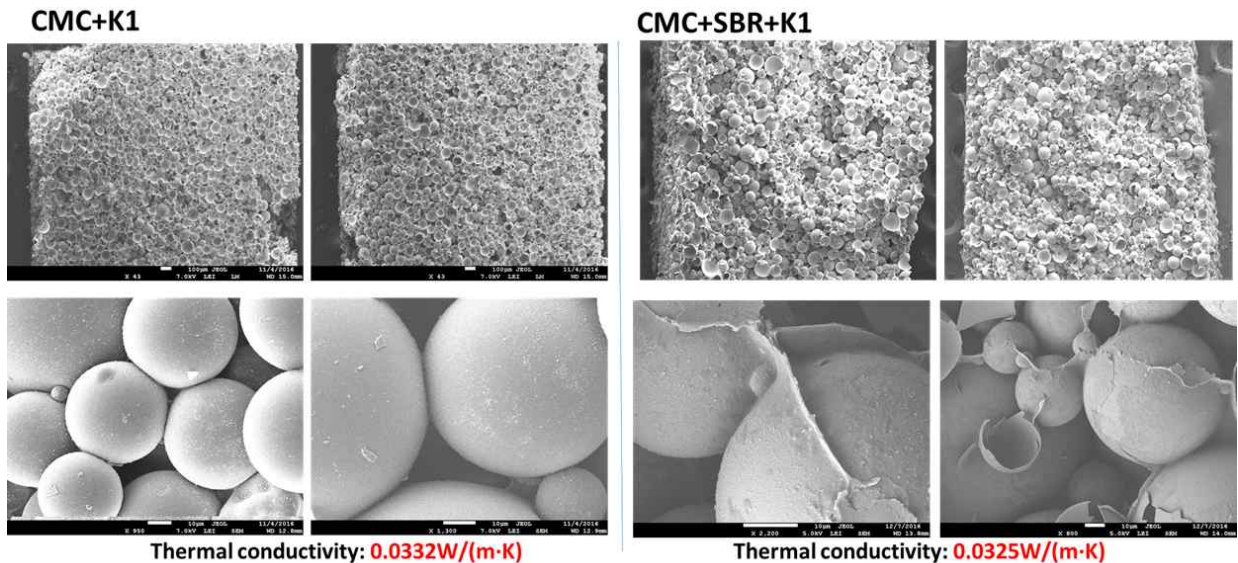


그림 11.40. CMC 및 CMC+SBR 바인더 및 K1 입자 기반으로 제작된 단열재의 특성

■ 마이크로-나노 중공입자간 최적융합을 통한 단열 성능 향상 결과

- 마이크로-나노 중공입자간 최적융합 공정 : 그림 11.43을 통해 기본원리를 설명한 바와 같이, CMC 혹은 CMC+SBR 바인더에 본연구에서 합성한 중공 나노입자를 혼합하여 K1 마이크로 중공입자와의 최적융합을 추진하였다. 그림 11.47에 CMC 바인더를 기반으로 마이크로-나노 중공입자간 융합을 달성한 결과가 나와 있다.

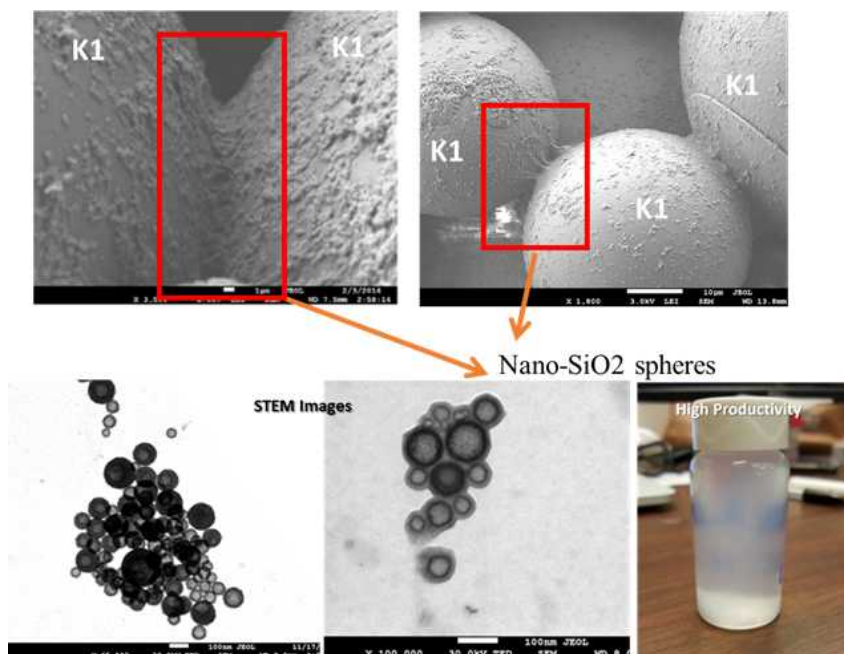
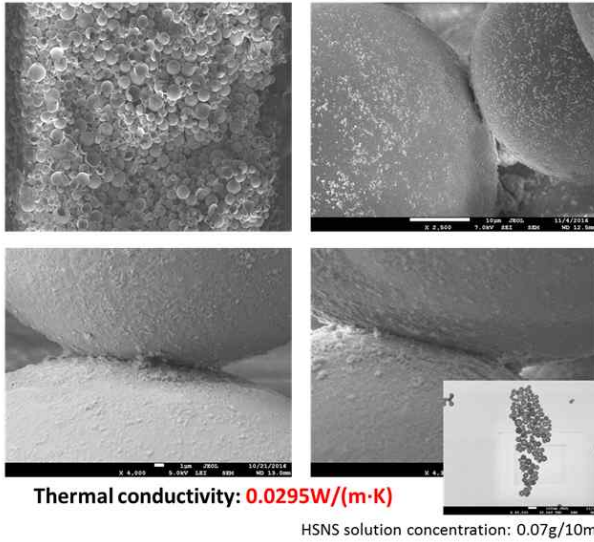


그림 11.47. CMC 바인더를 기반으로 K1 마이크로 중공입자와 합성된 나노 중공입자간의 최적 융합을 달성한 결과

- 마이크로-나노 중공입자간 최적융합시 단열성능 평가 : 그림 11.48에 CMC 및 CMC+SBR 바인더에 중공 나노입자(HSNS; Hollow Silica NanoSphere)를 혼합하여 K1 마이크로 중공입자와의 최적융합이 구현된 단열재의 특성이 나와 있다. 두 경우 모두 중공 나노입자와의 최적융합의 구현을 통해 단열성능이 향상되었다; 열전도도가 CMC의 경우 0.0332에서 0.0295 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로, CMC+SBR의 경우 0.0325에서 0.0313 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 으로 감소. CMC 바인더를 기반으로 나노 중공입자와 최적융합한 단열재는, CMC+SBR 기반 나노 중공입자 최적융합 경우 대비, 기계적으로 약한 경향을 보였다. CMC+SBR 바인

더 기반 단열재가 나노 중공입자 첨가시 단열성능 개선의 정도가 상대적으로 낮은 것은, SBR 첨가로 마이크로 중공입자간에 형성된 얇은 격막의 두께가 얇아, 격막 내에 함유된 나노 중공입자의 균일도를 충분히 달성하지 못하였기 때문인 것으로 판단된다.

CMC+K1+HSNS



CMC+SBR+K1+HSNS

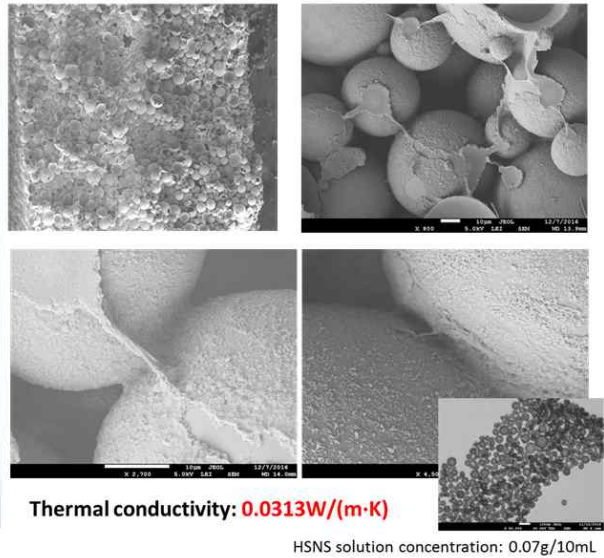
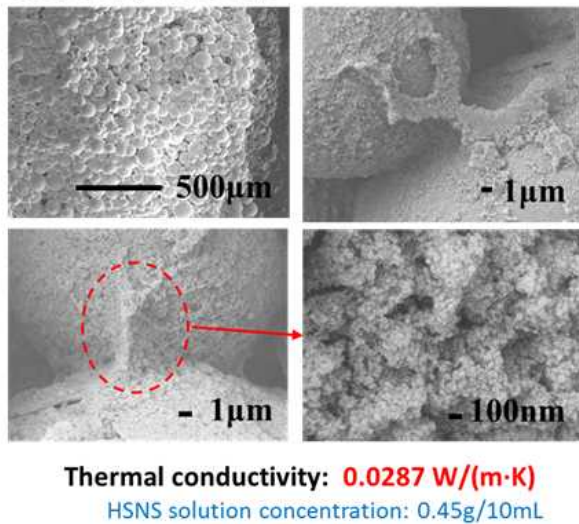


그림 11.48. CMC 및 CMC+SBR 바인더에 합성된 나노 중공입자 (HSNS)를 첨가하여 K1 마이크로 중공입자와의 최적융합이 구현된 단열재의 특성

- 나노 중공입자의 혼합비 증가시 단열성능 평가 : 추가적인 단열특성 향상을 위해, 중공 나노입자의 농도를 5배 이상 증가시켜 테스트를 진행하였다 낮은 나노입자 농도의 경우(그림 11.48)와 마찬가지로,

CMC+K1+HSNS



CMC+SBR+K1+HSNS

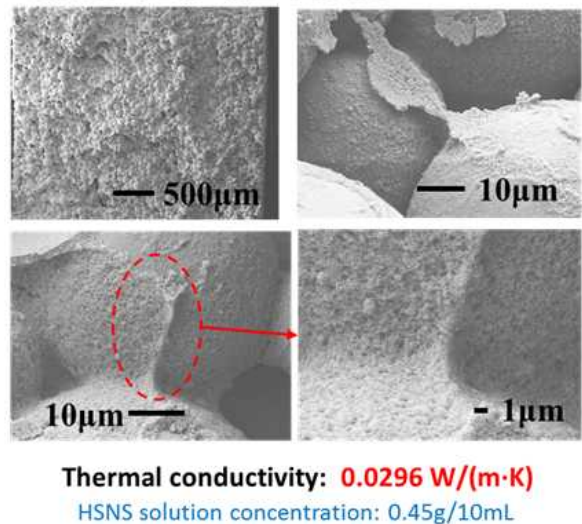


그림 11.49. CMC 및 CMC+SBR 바인더에 합성된 나노 중공입자 (HSNS)를 첨가하여 K1 마이크로 중공입자와의 최적융합이 구현된 단열재의 특성

CMC 및 CMC+SBR 바인더에 중공 나노입자를 혼합하여 K1 마이크로 중공입자와의 최적융합이 구현된 단열재의 특성이 그림 11.49에 나와 있다. 나노 중공입자의 농도를 상향 조정한 경우, 열전도도가 CMC의 경우 $0.0287 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로, CMC+SBR의 경우 $0.0296 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 으로 감소하였다. 현재 단열특성 및 기계강도 측면에서 더 유리한 복합재료 제작을 위해, 다양한 바인더 및 나노중공입자 농도를 기반으로 최적화 중에 있다.

11.6. 추가적인 포밍 원리에 관한 탐구 (레이저 포밍 가능성 포함)

■ 레이저 포밍 과정

- CO2 레이저 기반 선택적 용매 증발 포밍 과정 : 앞 절에서 레이저 후처리 과정에서, 일부 잔류 바인더 부위에 (최소면적 접촉 부위) CO2 레이저 기반으로 레이저 포밍 과정이 이루어질 수 있는 가능성을 확인하였다. 그림 11.50에 도식화된 바와 같이, 용매를 함유한 바인더를 CO2 레이저가 조사시, 바인더 및 용매 분자 진동을 유발하여 가열과정이 일어나고, 이 과정에서 증발점 (혹은 비등점)이 낮은 용매 성분이 우선적으로 증발하여, 나노 중공을 형성하는 레이저 포밍 과정으로 해석할 수 있다.

현재, Doctor Blade 방식으로 제작되는 단열재 샘플, 혹은 아래에 설명될 electro-spining 과정에서, 조사되는 레이저 조건 (레이저 파워, 조사 시간, 파장 변화), 바인더 조건 (바인더 및 희석제 종류 및 농도) 및 주변환경 (주변 습도 등)의 조정 실험을 통해, CO2 레이저 포밍 공정의 응용 타당성을 평가 중에 있다.

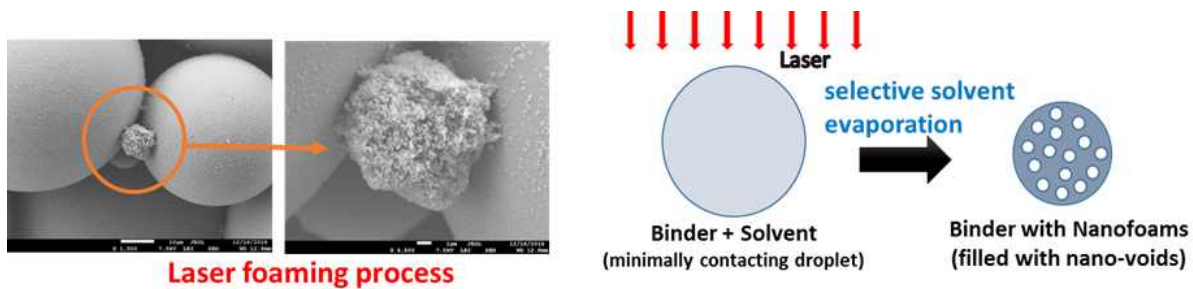


그림 11.50. Doctor Blade 방식 도포 후 CO2 레이저 후처리 공정시 가능한 레이저 포밍 원리

- 나노 입자 매개 레이저 포밍 전략 (진행중) : 추가적인 레이저 포밍 전략으로, 나노 입자 (중공이 아닌 금속입자 위주)를 바인더에 고르게 혼합하고, 레이저 조사시 금속 나노입자에서 plasmonic resonance 효과로 레이저 에너지를 집중적으로 흡수함으로써, 주변의 바인더에 void를 형성하는 과정이다. 주로 plasmonic resonance에 유리한 가시광선 - 근적외선 파장의 펄스 레이저를 사용해야 한다 (그림 11.51 원리 개념도 참조). 원리의 실험적 검증을 위해, Au 나노입자를 PMMA에 직접 합성하여 Au/PMMA의 복합재료 형태의 샘플을 준비 중에 있으며 (Gold (III) chloride hydrate $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

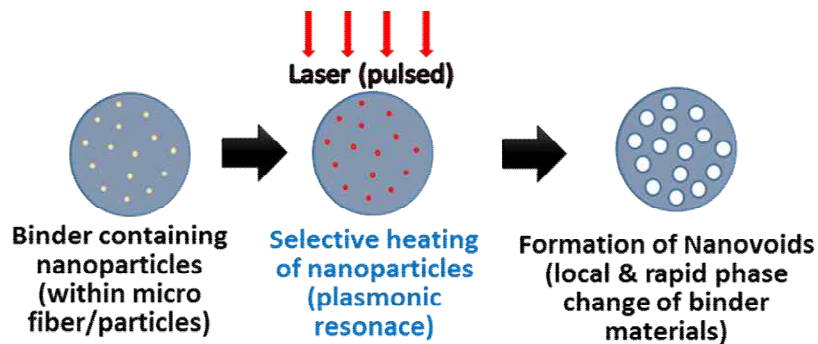


그림 11.51. 나노 입자를 매개로 한 레이저 포밍 원리

PMMA with M.w $\sim 120,000$ by GPC from Sigma Aldrich, Acetone 30 w/v % PMMA in Acetone 기반으로 UV 램프아래서 합성 조건; 그림 11.52에서 현재 진행 중인 합성과정을 볼 수 있다), 그 이후 저가의 Cu 등의 나노입자를 유사한 방식으로 합성하거나 물리적으로 분산시켜, 응용 가능성을 높일 계획에 있다. 현단계에서는 출원된 공동 예비 미국 특허의 내용에 포함이 되어 있다.

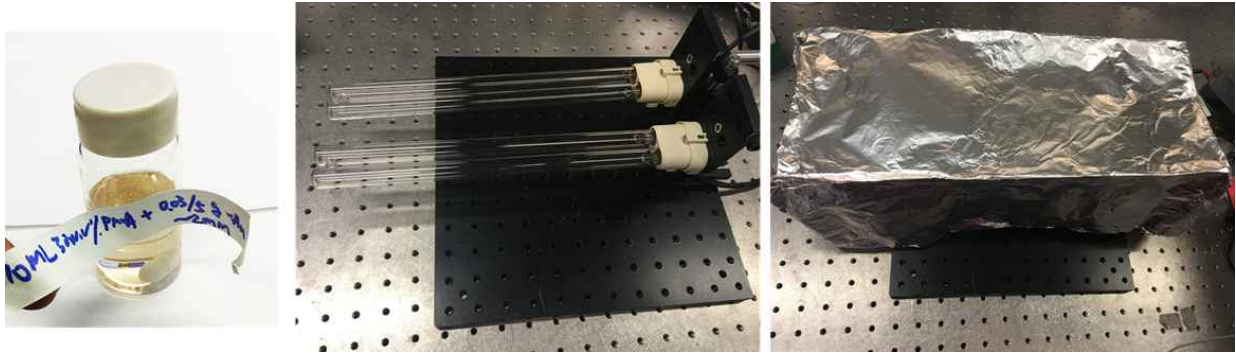


그림 11.52. 현재 추가적인 금속나노입자를 매개로 한 레이저 포밍 과정을 테스트하기 위해 진행 중인 Au나노입자/PMMA 합성과정

■ 포밍과정이 수반되는 폴리머 바인더에 단일 중공입자 혼합 테스트

- 바인더 내에 직접 포밍 과정이 발생하는, 포밍용 폴리우레탄에 마이크로 실리카 중공입자 혼합시 나타나는 현상을 추가로 관찰하였다. 그림 11.53 에서 볼 수 있는 바와 같이, 순수 포밍용 폴리우레탄을 도포했을 시에는 바인더 내부 화학 작용의 결과로 outgassing 되는 이산화탄소가 균질의 (homogenous)의 포밍과정을 유발함으로써 중공 구조를 형성하게 되나, 중공의 사이즈가 수 백 마이크로 이상으로 매우 커져 결과적인 구조의 단열성능에는 한계가 있다. 주관기관의 예측에 따르면, filler를 혼합할 시, filler를 매개로 heterogeneous 포밍과정이 더 용이하게 (더 낮은 에너지로) 우선적으로 발생하여 그 이후에 일어나는 homogeneous 포밍과정을 포함한 전체적인 재료의 포밍(중공)특성을 제어할 수 있다.

- 최근 주관기관에서 K1 마이크로 중공입자를 섞어 유사한 폴리우레탄의 포밍과정을 유도하였으나, 격막구조의 벽두께보다 입자 사이즈가 훨씬 커서, 실질적인 단열성능 효과를 보지 못하였다. 수백 nm의 격막 두께를 고려하여, 뉴욕주립대에서 레이저 기반 화학공정으로 합성한 실리카 나노 중공입자를 제공하여, 단열재 제작 및 평가가 진행 중에 있다.

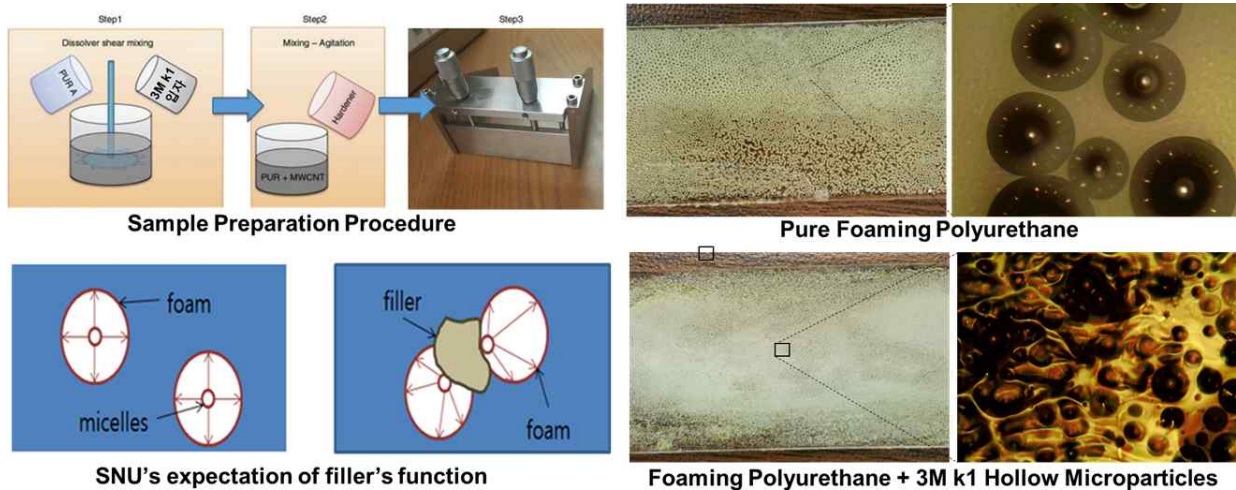


그림 11.53. 실리카 마이크로 중공입자가 폴리우레탄의 포밍과정에 미치는 영향. (왼쪽) 순수 포밍 폴리우레탄을 Doctor blade를 이용 도포한 샘플의 사진 및 광학현미경 이미지, (오른쪽) 포밍 우레탄에 실리카 마이크로 중공입자를 혼합하여 동일한 방식으로 도포한 샘플의 사진 및 광학현미경 이미지; 마이크로 중공입자가 유사한 크기의 포밍을 유도하는 filler로 작용하여 더 작은 크기의 포밍 버블이 형성된 결과.

11.7. 실용적인 생산 시스템의 제안 (공동 예비 미국 특허 출원 사항)

11.7.1. Dr. Blade 코팅 방식 기반 생산 시스템

본 연구에서 테스트된 기본 공정을 자동화된 실제 생산 시스템에 적용하기 위한 아이디어가 그림 11.54 에 도시되어 있다. Doctor blade 코팅 장비에, 자동화된 slurry 공급 장치를 통해 마이크로/나노 중공입

자 및 바인더 혼합물을 지속적으로 공급하고 (혼합과정 또한 자동화 가능), Doctor blade와 샘플간의 간격 조정 및 코팅 속도 또한 프로그램화하여 자동 공정이 가능하게 된다. 이 과정에서, blade의 간극 조정 및 코팅 모션에, 레이저 스캔 장치를 동기하여 (Laser Scanning Mirror System), 레이저 후처리 과정도 자동화 공정에 포함시킬 수 있다.

더욱 생산성을 향상하기 위해, Roll-to-Roll 혹은 Roll-to-Plate 장치에 연결하여, 연속공정을 실현할 수 있으며, 단열재의 폭 또한 필요시 scale up이 용이하다. 본 연구에서는 Doctor Blade 코팅 방식을 기반으로 기술개발을 하였으나, 스프레이 코팅 공정과도 쉽게 결합이 가능하며, 이 경우 단열재 폭에 따라, 다수의 스프레이 헤드 혹은 스프레이의 단열재 폭 방향 (즉, 샘플 Roll과 수직 방향)으로 스캔하는 방식이 도입될 수 있다.

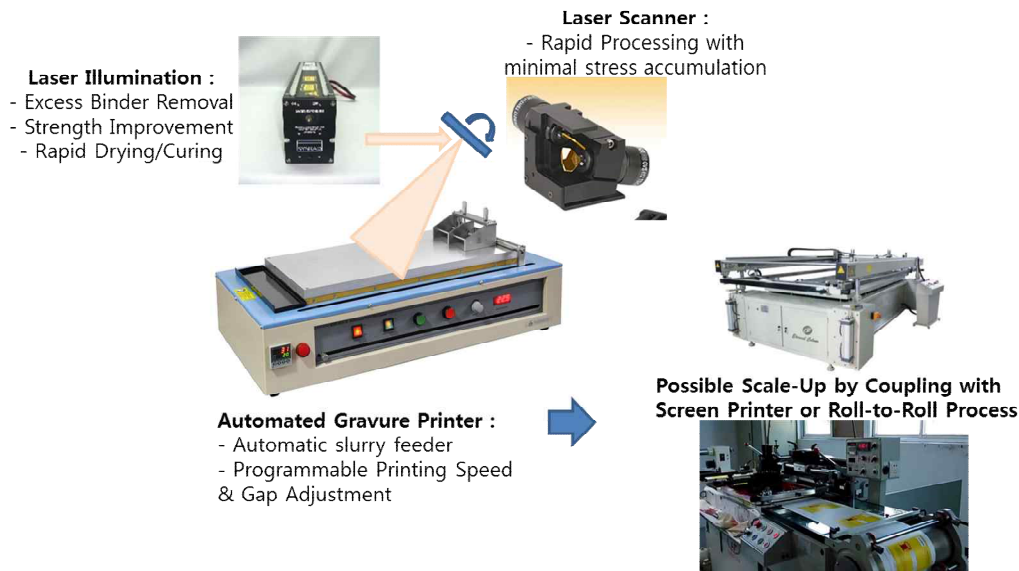


그림 11.54. 제안된 Dr. Blade 코팅 방식 기반 자동 연속 공정 시스템

11.7.2. 나노섬유 분사 방식 기반 시스템 (진행중. 공동 예비 특허에 포함)

- 연관된 주관기관 연구방향 : 주관연구기관에서 추진 중인 단열복합재 제작 방식 중에 하나는, 나노섬유 형태의 바인더를 마이크로 중공입자 위에 분사하여 Layer-by-Layer approach 방식을 따르는 것이다.
- 기대되는 레이저 혹은 UV 조사 효과 : 이러한 주관기관의 연구방향에 기여하고자, 다음의 기대되는 레이저 혹은 UV 조사효과를 기반으로, 연구 진행 중에 있다;
 - (i) 바인더의 경화과정의 급속화 혹은 경화속도 조정으로, 공정속도 향상 및 분사되는 나노섬유와 마이크로 중공입자간 접착력 향상으로, 전반적인 공정의 생산성 및 결과적인 단열재의 기계적 강도 향상,
 - (ii) 추가적인 포밍 메카니즘을 유발하여, 단열특성 향상 으로 예측.
- 나노 섬유 분사 모사 시스템 제작 : 먼저, 나노 섬유 분사를 모사하는 시스템의 제작이 요구되는데, Dispensing 시스템 기반 : 뉴욕주립대에 가용한 잉크젯과 유사한 dispenser 시스템을 이용하여 에폭시와 마이크로 실리카 중공입자의 혼합물을 프린트하고, 프린트 중 혹은 프린트 이후 레이저 혹은 UV 조사를 결합한 효과를 관찰하였다 (그림 11.55). 레이저나 UV 조사시 바인더의 선택적 제거 혹은 경화 속도의 증가 등의 경향을 확인하여, 공정 속도 및 나노 섬유와 중공입자간의 접착력 등을 기대할 수 있으나, 나노 섬유의 직경과는 차이가 너무 크게 나서 실용적인 실험조건을 찾기에는 적합하지 않았다.

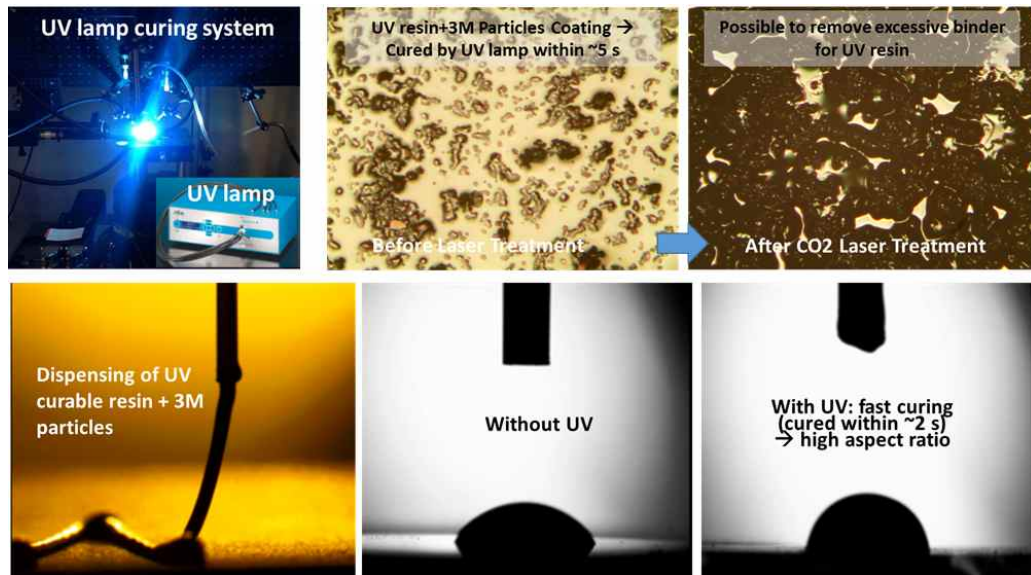


그림 11.55. Dispensing 중 또는 프린트 완료된 바인더에 UV를 조사한 효과

. Electro-Spinning 시스템 기반 : 따라서, 주관기관의 나노섬유 분사 방식을 모사하기 위하여 간략화된 Electro-Spinning 셋업이 불가피한 상황이 되어, 현재 제작중에 있다. 그림 11.56에 현재 진행 중인 셋업의 개요도가 나와 있는데, Electro-spinning으로 나노섬유 분사과정에, 레이저/UV를 분사 중 혹은 AI 기판에 프린트된 나노섬유에 조사하여, 고속경화, 접착력 증가, 레이저 포밍의 경향을 파악하는 것이 주된 목표이다.

. 자외선 (UV) 광원에 의한 바인더 경화 공정은, 고속경화의 가장 큰 장점 이외에도, 에너지 절감 및 휘발성 유독 유기물의 발생 억제 등의 잇점이 있다. 특히, 반복적으로 여러 층을 쌓아가는 Layer-by-Layer 공정에서 생산성을 유지하는데 결정적인 역할을 할 수가 있다. 그러나, UV curable 바인더의 분사, 포밍 그리고 레이저 후처리시의 특성 등 여러측면에서 일반적인 바인더의 특성과의 차이가 예상되어, 셋업 완료시 기본 특성의 파악을 통해 적용가능성을 타진할 예정이다. 현재 이미 공동예비 특허 형태로 출원이 되어 있는 기술사항으로, 주관기관과 협상 기간 동안 바람직한 것으로 판단될 시 정식 저작권의 범주에 보완하여 포함시키는 것이 목표이다.

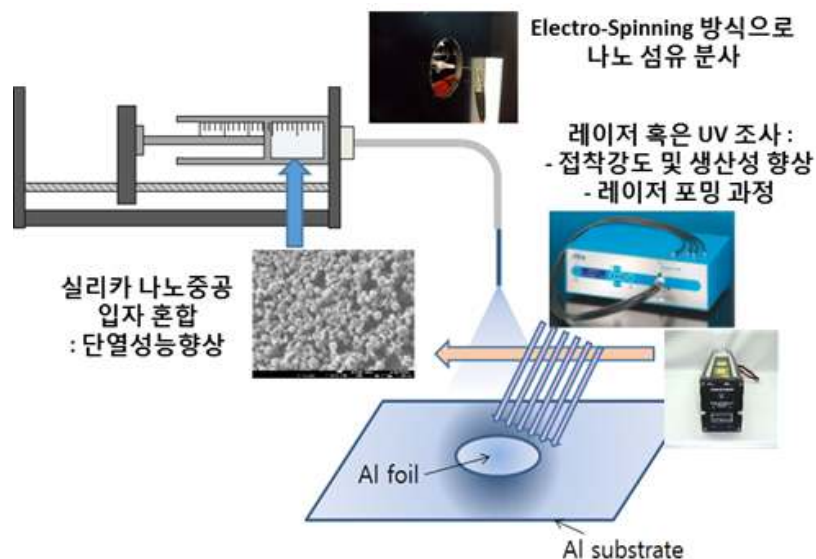


그림 11.56. 나노섬유 분사과정에서 레이저 조사 효과를 파악하기 위한 실험 개요도 (진행중)

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

	SCI(E)급 논문	특허	학회	SW
목표	6	2	6	1
달성	9(4)	4	7	1

구분	번호	연구개발 핵심성과 목표	추진 실적	달성율(%)
서울대학교	1	물성예측 소프트웨어	열전도 계수 물성예측 소프트웨어 등록 1건 완료.	100%
	2	SCI(E)급 논문 3편 이상 게재	SCI(E)급 논문 5편 게재, 1편 게재 승인, 학술발표 4건(국내 3건, 국제 1건) 특허 2건 출원 완료.	100%
	3	멀티스케일 단열 소재 성능평가 및 물성 측정	열전도계수 목표치 0.029W/m·K; 열전도계수 0.022W/m·K 까지 도달.	100%

구분	번호	연구개발 핵심성과 목표	추진 실적	달성율(%)
뉴욕주립대학교	1	레이저기반 마이크로-나노입자 융합	단열용 나노입자 제작 및 마이크로-나노입자 융합 열전도계수 목표치 0.029W/m·K; 열전도계수 0.0287W/m·K 까지 도달.	100%
	2	SCI(E)급 논문 3편 이상 게재	SCI급 논문 2편 게재, 1편 게재 승인, 1편 심사 중, 해외학술발표 및 논문 3건, 미국 예비특허 출원 2건 완료 (단독 1편, 공동 1편)	100%

* 논문 9편.

- Particle filtration and distribution during the liquid composite molding process for manufacturing particles containing composite materials, 염상혁, 이우일, 김승모, Composites: Part A, SCI, 2016.07.19., published
- Femtosecond laser patterning, synthesis, defect formation and structural modification of gra-phene and atomic layer materials, Jae-Hyuck Yoo , Eunpa Kim , and David J. Hwang, MRS Bulletin, SCI, 2016.12.15., published
- Numerical Analysis of Convective Flow and Thermal Stratification in Cryogenic Storage Tank, 최성웅, 이우일, 김한상, Numerical Heat Transfer, SCI, 2017.02.13., published
- Minimal Contact Formation between Hollow Glass Microparticles towards Low-Density and Thermally Insulating Composite Materials, Zhen Wang, Tao Zhang, Byung Kyu Park, Woo Il Lee, David J. Hwang, Journal of Materials Science, SCI, 22017.02.21 published
- Analysis of Coalescence Behavior of Compressed Droplets, Sung Woong Choi, Dong Eon Lee, Woo Il Lee, Han Sang Kim, Applied Surface Science, SCI, 2017.03.01. published
- Microstructure and Property Characterization of Flexible Syntactic Foam for Insulation Material via Mold Casting, 이규희, 박병규, 이우일, JPPEM-GT, SCI(E), 2017.04, published
- Preparation of solid-state micro- and nanocellular acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) foams using sub- and supercritical CO₂ as blowing agents, Tae Jun Yoon, Wonbae Kong, Dong Eui Kwon, Byung Kyu Park, Woo Il Lee, Youn-Woo Lee, The Journal of Supercritical Fluids, SCI,

2017.06, published

8. Characteristics of Micro Glass Bead/PLA Porous Composite Prepared by Electrospinning, 윤창기, 박병규, 이우일, Advanced Composite Materials, SCIE, 2016.11.15. accepted

9. Hybrid Nanostructure Formation on Hollow Glass Microparticles as Thermally Insulating Composite Elements, Z.Wang, T.Zhang, BK Park, WI Lee, DJ.Hwang, Nanoscience and Nanotechnology Letters, SCIE, 2017.01.15. accepted

* 특허 4건.

1. 멀티스케일 다공성 소재 제조용 다유체 노즐, 이를 이용한 제조장치, 제조방법 및 이로부터 제조되는 단열 소재, 한국, 서울대학교 산학협력단, 2016.01.29., 10-2016-0011979.

2. 침봉을 이용한 크기 제어 및 외부혼입을 적용한 전기 방사, 한국, 서울대학교 산학협력단, 2016.12.29., 10-2016-0182440

3. Oxide hollow nanoparticles production by pulsed laser ablation in liquid, 미국, 뉴욕 주립대, 2016.2016.02.10., US provisional patent, 62/293,463

4. LASER-ASSISTED MANUFACTURING OF THERMAL INSULATION COMPOSITE MATERIALS, 미국, 뉴욕주립대/서울대학교 산학협력단 공동, 2017.02.28., US provisional patent, 62/464,433

* 소프트웨어

멀티스케일 초단열재 열전도 계수 예측 모델, 한국, 서울대학교 산학협력단, 2015.05.15., C-2015-012095

* 멀티스케일 단열 소재의 열전도 계수는 목표치 $0.029\text{W/m}\cdot\text{K}$ 로 현재 자체보유장비로 측정한 결과, $0.035\text{W/m}\cdot\text{K}$ (PLA nanofiber), $0.022\text{W/m}\cdot\text{K}$ (PLA nanofiber-SAG), $0.027\text{W/m}\cdot\text{K}$ (PAN nanofiber film-SAG), $0.027\text{W/m}\cdot\text{K}$ (PU foam), $0.053\text{W/m}\cdot\text{K}$ (FSF), $0.047\text{W/m}\cdot\text{K}$ (minimal contact), $0.0325\text{W/m}\cdot\text{K}$ (minimal contact 및 레이저 후처리), $0.0287\text{W/m}\cdot\text{K}$ (micro-nano 최적융합) 까지 달성하였다.

2. 관련 분야 기여도

가. 단열소재 제작 기술력 확보

- 자체적인 단열소재 제작 기술력 확보로 인하여 현재 세계적으로 큰 문제가 되고 있는 에너지 소비로 인한 낭비를 줄이는 것과 동시에 국내 기술의 세계화에 큰 계기가 될 수 있음.

또한 복합소재의 물성연구와 구현방법은 국내의 복합 산업 소재 발전과 기초 기술 개발에 기여할 수 있다. 나아가 우리나라에서는 미개척 분야일 뿐 아니라 전 세계에서라도 이제 개척되기 시작한 저렴한 초단열소재 시장에 국산 초단열재의 시장점유율을 확보 할 수 있는 계기를 마련할 수 있음. 간접적으로는 자체 개발한 열전도 계수 예측 시스템을 통해 건축자재로서 다른 자재와 같이 사용했을 때 발생하는 단열성능의 변화를 확인함으로써 최소비용의 최대 효과를 낼 수 있는 단열 구조를 만들어 낼 수 있음.

초단열소재의 신소재를 개발함으로써 기존의 건물의 단열뿐만 아니라 다른 산업(예: 전기발전 시설, 석유 화학 산업, 의료산업, 미용 산업, 환경산업 등)에도 응용이 가능하여 타 산업의 발전에도 기여가 가능함.

나. 복합 재료 기술 연구

- 나노/마이크로 및 중공 입자 기술 연구 개발

최고의 단열 성능을 발휘 할 수 있는 초단열 소재의 모델링이 제시되면 이를 구현하기 위해서 사용할 수 있는 최고의 복합재료 기술들이 적용 될 것임.

나노 중공입자나 에어로젤 등의 나노/마이크로 입자를 첨가 하여 초단열소재의 기체 함유량을 조절 하고, 중공입자 등의 마이크로 단위에서의 열전도 계수 감소를 기대 할 수 있는 입자를 이용하여 복합소재의 폴리머 내부와 폴리머를 이루고 있는 구조 전체에서 단열 효과가 일어 날 수 있는 구조를 제작함으로써 초단열 소재의 효율을 높이게 됨

이러한 중공입자를 이용한 복합재료 초단열소재의 기술들은 현재 국내외에서 아직 연구가 진행 되고 있는 내용으로, 앞으로 연구가 진행이 된다면 비단 건축자재로서의 단열 소재만이 아니라 자동차, 비행기 등을 포함한 복합재료가 활용되고 있는 많은 분야에 적용이 가능할 것으로 보인다. 특히 복합재료 기술

은 현재 그 분야가 성장을 하고 있는 분야로서 그 활용 가능성은 매우 클 것으로 보임.

- 복합재료 공정 기술 개발

본 연구는 단열성능의 향상을 위한 초단열소재의 제작을 목적으로 하고 있기 때문에 기존의 열유동 모델링과 시뮬레이션으로부터 산출한 기공배치를 구현하기 위해서 연구한 나노/마이크로 중공입자 혼입 기술을 적용한 초단열 소재를 제작하여야 함.

이를 위해서는 새로운 물질들이 성능을 발휘 할 수 있도록 적절하게 초단열 소재를 제작하는 공정이 개발되어야 하며, 이러한 개발 기술은 실질적인 복합재료 공정 기술 전반에 활용을 할 수 있을 것으로 기대됨.

다. 복합재료 기술 기반 초단열 소재의 직간접적 경제 효과

- 국제 및 국내 단열재에 신개념 초단열재 공급

앞서 언급한 바와 같이 초단열 소재 시장은 현재 기존에 사용되고 있는 PU foam과 VIP와 에어로젤을 중심으로 형성되어 있다. 이러한 시장에 복합재료 기술을 접목시킨 새로운 초단열소재를 공급함으로써, 현재 각각의 단점이 뚜렷하지만 대체재가 없는 시장에 경쟁력을 갖춘 제품을 생산해 세계 초단열 소재 시장에 상용화하여 가시적 효과 달성 가능 수 있을 것으로 기대됨.

- 복합재료 기반 제품 시장 확대

현재 복합재료의 경우 뛰어난 성능에도 불구하고 대량 생산설비 와 제조 공정의 한계에 의해서 기존 소재들에 비해서 널리 사용되지 못 하고 있는 실정임. 또한 그 사용 분야가 비행기 등의 대형 구조물 등에 한정 되어 있음.

초단열 소재라는 제품을 통해서 복합소재의 생활화를 이끌어내어 첨단 기술이 적용 된 복합 재료 제품이 사용 될 수 있는 분야가 늘어나고, 이러한 제품들이 개발 되어 복합재료 관련 소재 공급이 용이 해져 복합재료 기반 제품 시장이 확대 될 수 있을 것으로 보임.

제5장. 연구개발성과의 활용계획

5.1. 타산업과의 연계

초단열재는 경제성이 확보된다면 단순한 건물의 외벽에 사용가능할 뿐만 아니라, 각종 발전시설 및 석유화학공장 등 고온의 열원을 사용하는 다양한 산업시설 및 인프라시설에 적용이 가능하고 기존 시장의 상당부분을 대체 가능함. 또한 코팅이나 페인트의 형태로 가공이 가능하여 밸브와 같이 폴리우레탄 계열의 단열재를 사용하기 힘든 부분들에도 모두 적용이 가능하기 때문에, 각종 발전시설, 석유화학 업종 및 관련 기간산업들과 연계 시 보다 더 큰 부가가치를 창출해 낼 수 있음. 개발할 초단열재 기술은 태양광 투과 혹은 흡수도의 조정에도 유용하여 향후 무게와 부피가 중요한 건물용 태양광 에너지 이용 전략에도 높은 활용 가능성이 있음. 경량 및 고강도의 초단열재는 다양한 산업, 군사, 의료 분야에 적용될 수 있으며, 고생산성으로 저비용에 도달하기 이전 단계부터 고부가가치 단열재로 상품화 가능함. 그리고 정전분사를 이용한 공법의 경우 같은 두께, 면적의 필름 시편에 비해 매우 큰 비표면적을 갖게 되는 특징은 유해물질 흡착을 유도 할 수 있는 더 효율이 높은 필터를 생산이 가능해지면서 환경 공학 혹은 위생과 관련된 산업에 있어서 필수적인 요소로 사용될 가능성이 매우 높음. 레이저 기반 HSNS 제조 공정은 친환경 저에너지 공정이며, 또한 생산성이 규모에 의존하는 화학적 방법과는 달리, 단순 레이저 모듈 추가로 공정 인자의 수정 없이 생산성을 높일 수 있어서 국내 중소기업의 활성화 및 기술경쟁력 강화, 일자리 창출에도 기여할 수 있음. 특히 HSNS-PU 혼성 품의 경우 기존에 단열 및 기계적 성능 감소를 야기한다고 알려진 폼 쉘에 HSNS 투입을 통한 강화 시도를 단순한 공정 추가를 통해 기존의 단열 성능을 유지하면서도 압축강도는 증가시키고, 시간에 따른 기체 확산으로 인한 단열 성능 저하 또한 감소시키면서 더 나은 개선 점을 보여 추후 더 선호되는 단열소재로 주목을 받을 수 있음.

5.2. 국제협력 가능성

초단열재 제작에 관한 원천특허를 기반으로, 향후 국제공동연구기관을 통해 미국대학 및 국가연구소(미국 DOE 산하 Brookhaven National Laboratory, Argonne National Laboratory, Lawrence Berkeley National Laboratory 등) 및 New York State의 건물 에너지 전문기관 및 회사들과 연합, 미국 내 DOE 혹은 New York State 전략에너지 펀딩기관 등 여러 경로로 국제공동연구 펀딩을 요청할 기회가 있을 것으로 기대되며, 이 경우 공동연구기관들로부터도 cost-matching을 제공 받을 가능성이 있음. 향후, DOE산하 기관을 통해 우수한 기술을 기반으로 유럽을 비롯한 다양한 국가들의 연구기관들과 협력도 가능함.

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

기존의 고분자 시편의 경우 열전도 계수가 $0.1\text{W/m}\cdot\text{K}$ 정도에서 $0.5\text{W/m}\cdot\text{K}$ 정도로 높은 모습을 확인 할 수 있다. 열전도 계수를 낮춰 단열 성능을 높이기 위해서 여러 연구가 진행되어 왔는데 가장 대표적인 것으로 PU foam을 이용, 열전도 계수를 낮추는 방법이 있다. 기존의 PU품의 경우 내부 발생한 기체 덕에 $0.027\text{W/m}\cdot\text{K}$ 정도의 낮은 열전도 계수를 가지는 것을 확인 할 수 있지만 기체의 경우 시간이 지날수록 빠져 나가게 되면서 열전도 계수가 증가하게 된다. 이를 방지하기 위해 나노/마이크로 스케일에서의 중공입자를 이용, 기체가 영구적으로 갇히게 되는 형태의 PU foam의 제작 연구가 진행되고 있다. 연구과정에서 주로 사용된 전기방사의 경우 다양한 분야에서 응용 될 뿐 아니라 상업적인 목표로도 영역이 확대되고 있다. 나노 단위의 섬유는 기존의 마이크로 단위의 섬유와는 달리 더 넓은 비표면적을 가지게 되면서 물질의 수송이나 유해물질의 차단에 있어 기존의 제작방식보다 더 나은 효율을 보여 환경, 의료 쪽으로 분야를 확장하고 있다. 이런 넓은 비표면적을 가지게 된다는 점은 내부의 공기층이 두 겹겹이 형성된다는 것을 의미하는데 넓은 공기층은 기존의 단열재의 기본 개념 구조와 유사한 모습을 보이게 되면서 현재 단열 성능 측면에서 연구가 시작되고 있다. 전기방사를 통해 만들어진 시편의 경우 $0.04\text{W/m}\cdot\text{K}$ 급의 열전도 계수를 보이고 있다. 여기에 추가 가공을 더해 열전도 계수를 더 낮추기 위한 시도들이 진행되고 있다. 단일 재료를 사용하지 않고 두 종류 이상의 다른 폴리머를 사용해 기존의 섬유보다 단열 성능을 높이면서 기계적 물성과 기타 물성을 높이는 방식의 연구가 진행이 된 것을 확인 할 수 있다(Yun Kyung Kang, et al., 2007). 또한 많이 고려되고 있는 것으로 에어로겔이 있는데 에어로겔은 열전도 계수가 매우 낮고 입자의 크기도 작다는 장점이 있다. 이를 응용해 먼저 고분자 나노 섬유막을 만든 후 에어로겔 용액에 함침을 시켜 섬유 주변에 에어로겔이 달라붙게 해 열전도 계수를 낮추는 방식의 연구가 진행되었다(Huijun Wu, et al., 2013). 추가 물질을 넣지 않고 섬유 자체의 형상을 가공하는 방식의 연구 또한 진행이 되고 있는데 이 방식의 경우 전기 방사가 주변환경의 영향에 민감하다는 점을 이용, 습도를 조절해가며 섬유의 형상을 다공성 섬유로 만들어내는 연구를 진행하였다(Zhe Wang, et al., 2015).

제7장. 연구개발성과의 보안등급

1. 연구책임자의 의견

국가의 안위와 관련한 중대한 보안성은 없음.

2. 연구기관 자체의 검토결과

보안성 없음.

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호
Linseis	열전도계수 측정장치	THB-1	1	2016.02.16	34,060	02-3665-18 00	313-1251	NFEC-2016-03-2 08330

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

(1) 예상되는 기술적 위험요소

- 가. 미세 입자의 흡입 및 피부 접촉, 침투로 인한 위험
 - 장갑 및 각종 환기 시스템 구비 및 보안경 확보
 - 나. 각종 실험에 사용되는 용매 중 신체에 유해한 용매의 피부 접촉 및 증기의 과도한 흡입으로 인한 위험
 - 각종 실험용 장갑 및 방독 마스크 확보
 - 다. 고온에서 수행되는 실험 수행 시 화재 발생 및 실험자의 피부 화상에 대한 위험
 - 위험에 대비해 실험실에 소화기 구비 및 화재 발생시 탈출할 비상구 확보

(2) 위험요소 별 위험도 저감 및 안전관리 대책

- 가-1. 미세 입자는 가능한 한 파우더 형태가 아닌 적절한 용매에 포함된 솔루션 형태로 구입 및 취급한다.
 - 나노 입자의 경우 물에 분산된 솔루션 형태로 구비
- 가-2. 미세 입자의 침투를 차단하는 성능을 가진 마스크, 장갑 및 실험복을 착용을 의무화한다(방진마스크, 보안경 등).
 - 마스크 및 방진/방독 마스크의 착용을 실시
 - 나-1. 사용 목적에 부합하는 기능을 가진 용매 중 위험도가 가장 낮은 용매를 선정하여 사용한다.
 - 실험전 세미나를 통해 용매를 논의하여 사용
 - 나-2. 유기용매 등에서 발생하는 가스 등 호흡기 침투가 가능한 유해물질의 경우 흡후드에서 작업을 의무화한다(흡 후드 2기 보유).
 - 흡 후드를 확보하여 증기 발생되는 작업의 경우 후드 내부에서 작업을 진행하였다.
 - 나-3. 유해한 용매의 증기 흡입을 차단하는 성능을 가진 마스크 및 피부 접촉으로부터 보호하기 위한 장갑 및 실험복 착용을 의무화한다(내화학성 장갑, 마스크, 보안경 등).
 - 장갑 및 작업복을 착용하고 실험을 진행하였다.
 - 나-4. 사용한 유독성 용매와 폐수는 본 대학의 환경안전원을 통하여 안전하게 처리한다.
 - 일정 주기로 환경안전원을 통해 폐수와 용매를 일괄 처리하였다.
 - 나-5. 평상시 유독성 용매를 위험물보관함에 안전하게 보관하여 사고를 예방한다(위험물보관함 3기 보유).
 - 유독성 용매의 경우 밀봉하여 직사광선이 들지 않는 곳에 보관하였다.
 - 나-6. 유독성 용매의 경우 관련 MSDS를 배치하여 사고를 예방하고, 사고 발생 시 대처방법을 숙지한다.
 - 환경안전 교육을 통해 사고 발생 시 대처법을 학습하고 연락처를 숙지하였다.
 - 다-1. 고온에서 수행되는 실험의 경우 단열 성능을 가진 장갑 착용을 의무화한다(내열장갑 등).
- 고온의 실험장비는 내열 장갑을 착용하고 다루었다.
 - 다-2. 고온에서 수행되는 실험의 경우 해당 실험 장비 및 도구에 대해, 화상 위험을 알리는 안내 문구 부착을 의무화하여 기타 연구원의 화상으로부터 보호한다.
- 고온의 장비의 경우 화상 위험 문구를 눈에 띄는 색으로 같이 부착하여 화상을 방지하였다.
 - 다-3. 고온실험의 경우 화재발생을 대비하여 소화기를 배치한다(분말식-ABC 소화기, 하론 소화기 보유).
- 각 실험실은 화재를 방지하기 위해 분말식 소화기를 2대 이상 배치 하였다.

(3) 기타 참여연구원의 안전 확보를 위한 대책

- 가. 참여연구원 전원에 대해 본 대학에서 인증하는 환경안전교육 이수를 의무화하고, 수료증을 발급받은 연구원에 한해 본 과제 수행에 참여하도록 한다.

-참여연구원 전원 환경안전교육을 이수하고 과제를 수행하였다.

나. 본 대학의 환경안전원에서 정기적으로 실시하는 연구실 실사점검을 통하여 주요 안전시설 및 장비를 점검한다. (마스크, 장갑, 실험복의 비치 여부, 소화기 작동 여부, 실험실 내 방화벽 공간 확보 점검)

-안전시설 및 장비 점검을 주기적으로 시행하였다.

다. 본 과제의 연구비 중 재료비 항목의 일정 비율에 대해 연구실안전관리비 항목으로 계상, 사용하도록 내규화한다.

-재료비의 일부는 안전 장비를 구매하는데 사용하였다.

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역 할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	Particle filtration and distribution during the liquid composite molding process for manufacturing particles containing composite materials	서울 대학교		Composit e: Part A	3.719	2016.07.19. 게재	중복사사	SCI
2	논문	Femtosecond laser patterning, synthesis, defect formation and structural modification of gra-phene and atomic layer materials	뉴욕 주립대		MRS Bulletin	6.06	2016.12.15. 게재	중복사사	SCI
3	논문	Numerical Analysis of Convective Flow and Thermal Stratification in Cryogenic Storage Tank	서울 대학교		Numerical Heat Transfer	1.937	2017.02.13. 게재 (online)	중복사사	SCI
4	논문	Minimal Contact Formation between Hollow Glass Microparticles towards Low-Density and Thermally Insulating Composite Materials	뉴욕 주립대		Journal of Materials Science	2.302	2017.02.21 게재	단독사사	SCI
5	논문	Analysis of Coalescence Behavior of Compressed Droplets	서울 대학교		Applied Surface Science	3.150	SCI 2017.03.01. 게재	중복사사	SCI
6	논문	Microstructure and Property Characterization of Flexible Syntactic Foam for Insulation Material via Mold Casting	서울 대학교		IJPEM-GT	2.545	2017.04. 게재	단독사사	SCIE
7	논문	Preparation of solid-state micro- and nanocellular acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) foams using sub- and supercritical CO2 as blowing agents	서울 대학교		The Journal of Supercriti cal Fluids	2.579	SCI 2017.06. 게재	단독사사	SCIE
8	논문	Characteristics of Micro Glass Bead/PLA Porous Composite Prepared by Electrospinning	서울 대학교		Advanced Composit e Materials	1.029	2016.11.15. accepted	중복사사	SCIE
9	논문	Hybrid Nanostructure Formation on Hollow Glass Microparticles as Thermally Insulating Composite Elements	뉴욕 주립대		Nanoscie nce and Nanotech nology Letters	1.007	2017.01.15. accepted	단독사사	SCIE

10	특허출원	Oxide hollow nanoparticles production by pulsed laser ablation in liquid	뉴욕주립대		미국		출원	단독사사	
11	특허출원	멀티스케일 다공성 소재 제조용 다유체 노즐, 이를 이용한 제조장치, 제조방법 및 이로부터 제조되는 단열소재	서울대학교		한국		출원	단독사사	
12	특허출원	침봉을 이용한 크기제어 및 외부혼입을 적용한 전기 방사	서울대학교		한국		출원	단독사사	
13	예비특허	LASER-ASSISTED MANUFACTURING OF THERMAL INSULATION COMPOSITE MATERIALS	뉴욕주립대/서울대학교		미국		출원	단독사사	
14	학회발표	기체·고체 계면 포논 산란이 에어로겔 내부 기체의 열전도도에 미치는 영향	서울대학교		한국기계학회		2015.04.23. 발표	단독사사	
15	학회발표	정전 분무를 이용한 중공입자/PLA 복합재료 필름 제작	서울대학교		한국기계학회		2015.11.11. 발표	단독사사	
16	학회논문	Laser-assisted processing and diagnostics of functional micro/nanomaterials	뉴욕주립대/UC Berkeley		Materials Today Proceedings		2016.2.17. 게재	단독사사	
17	학회논문	Laser-assisted manufacturing of thermal energy devices	뉴욕주립대		SPIE (LAMOM) Conference		2016.3.14. 게재	중복사사	
18	학회발표	정전 분사를 이용한 농도에 따른 중공입자/PLA 복합 필름 제작	서울대학교		한국복합재료학회		2016.05.20. 발표	단독사사	
19	학회발표	Evaluation of Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polyamide6(PA6) Electrospun Nanofiber	서울대학교		ICGC-9		2016.11.03. 발표	중복사사	
20	학회논문	Laser-assisted manufacturing of super-insulation materials	뉴욕주립대		SPIE LASE Conference		2017.01.28 게재	단독사사	

제11장. 기타 사항

제12장. 참고 문헌

- [1.1] Kaganar model: Thermal Analysis and Design Optimization of Multilayer Insulation for Reentry Aerodynamic Heating, Kamran Daryabeigi, Journal of Spacecraft and rockets, 39(4), 509, 2002
- [1.2] Transport properties of gas in silica aerogel, Zeng et al., Journal of Non-Crystalline Solids 186 (1995) 264-270
- [1.3] Gas Pressure Dependence of the Heat Transport in Porous Solids with Pores Smaller than 10 μ m, Swimm et al., Int J Thermophys (2009) 30:1329-1342
- [1.4] Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements, Kamseu et al., Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 1593-1603
- [1.5] Literature Review of High Performance Thermal Insulation, AXEL BERGE, PÄR JOHANSSON, CHALMERS Civil and Environmental Engineering, Report 2012:2
- [1.6] THERMAL PROPERTIES OF SILICA AEROGELS, Fricke et al., REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUEE Colloque C4, Supplément au n04, Tome 24, Avril 1989
- [1.7] Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices, G. Chen, PHYSICAL REVIEW B VOLUME 57, NUMBER 23 15 JUNE 1998-I
- [1.8] Thermal conduction in polymeric nanofluids under mean field approximation: role of interfacial adsorption layers, M R Nisha and J Philip, Phys. Scr. 88 (2013) 015602 (7pp)
- [1.9] Effects of solid-gas coupling and pore and particle microstructures on the effective gaseous thermal conductivity in aerogels, Zhao et al., J Nanopart Res (2012) 14:1024
- [1.10] Colours in metal glasses and in metallic films, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 203, 385 (1904)
- [2.1] Du, X., He, J., 2008, "Facile Size-Controllable Syntheses of Highly Monodisperse Polystyrene Nano- and Microspheres by Polyvinylpyrrolidone-Mediated Emulsifier-Free Emulsion Polymerization", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, pp. 1755~1760.
- [2.2] Sandberg, L. I. C., Gao, T., Jelle, B. P., Gustavsen, A., 2013, "Synthesis of Hollow Silica Nanospheres by Sacrificial Polystyrene Templates for Thermal Insulation Applications", Advances in Materials Science and Engineering, Vol. 2013.
- [2.3] Gao, T., Jelle, B. P., Sandberg, L. I. C., Gustavsen, A., 2013, "Monodisperse Hollow Silica Nanospheres for Nano Insulation Materials: Synthesis, Characterization, and Life Cycle Assessment", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 37, Issue 5, pp. 761~767.
- [2.4] Cao, S., Jin, X., Yuan, X., Wu, W., Hu, J., Sheng, W., 2010, "A Facile Method for the Preparation of Monodisperse Hollow Silica Spheres with Controlled Shell Thickness", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 48, pp. 1332~1338.
- [4.1] Gupta, N., Zeltmann, S. E., Shunmugasamy, V. C., and Pinisetty D., 2013, "Applications of Polymer Matrix Syntactic Foams", The Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 66, No. 2, pp. 245~254.
- [4.2] Wouterson, E. M., Boey, F. Y. C., Hu, X. and Wong, S. C., 2005, "Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures" Composites Science and

Technology Vol. 65, Issues 11–12, pp. 1840~1850.

[4.3] Coquard, R., Coment, E., Flasquin, G. and Baillis, D., 2013, "Analysis of the hot-disk technique applied to low-density insulating materials", *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 65, pp. 242~253.

[4.4] Al-Ajlan, S. A., 2006, "Measurements of thermal properties of insulation materials by using transient plane source technique", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26, Issue 17–18, pp. 2184~2191.

[4.5] Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C., 1959, *Conduction of Heat in Solid*, Oxford University Press, NewYork, pp. 261~262.

[4.6] Incropera, F. P. and DeWitt, D. P., 2002, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, Inc., NewYork, pp. 51–85, 905.

[4.7] Shiozawa, S. and Campbell, G. S., 1990, "Soil Thermal Conductivity", *Remote Sensing Reviews*, Vol. 5, No. 1, pp. 301–310

[4.8] Siegler, M., Aharonson, O., Carey, E., Choukroun, M., Hudson, T., Schorghofer, N., and Xu S., 2012, "Measurements of thermal properties of icy Mars regolith analogs", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 117, Issue E3, pp. 1–24.

[4.9] Bristow, K. L., White, R. D., and Kluitenberg, G. J., "Comparison of Single and Dual Probes for Measuring Soil Thermal Properties with Transient Heating", 1994, *Australian Journal of Soil Research*, Vol. 32, No. 3, pp. 447~464.

[4.10] Zent, A. P., Hecht, M. H., Cobos, D. R., Campbell, G. S., Campbell, C. S., Cardell, G., Foote, M. C., Wood, S. E. and Mehta, M., 2009, "Thermal and Electrical Conductivity Probe (TECP) for Phoenix", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 114, Issue E3, pp. 1–19.

[4.11] C. S. Karthikeyan, Kishore, S. Sankaran. Effect of absorption in aqueous and hygrothermal media on the compressive properties of glass fiber reinforced syntactic foam. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2001. Vol. 20, No.11

[4.12] Ruoxuan Huang, Peifeng Li. Elastic behaviour and failure mechanism in epoxy syntactic foams: The effect of glass microballoon volume fractions. *Composite Part B*, 2015. 78, p. 401–408

[4.13] A.T. Kulesa, M.J. Robinson. Analytical study of structural thermal insulating syntactic foams. *Composite Structures*, 2015. 119, p. 551–558

[4.14] Erwin M. Wouterson, Freddy Y.C. Boey, Xiao Hu, Shing-Chung Wong. Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures. *Composites Science and Technology*, 2005. 65, p. 1840–1850

[4.15] Hanna Dodiuk, Sidney H. Goodman. *Handbook of Thermoset Plastics*, 3rd edition. 2014. Elsevier.

[5.1] Xiuli Hu, Shi Liu, Guangyuan Zhou, et al. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications *Journal of Controlled Release*. 2014;185:12–21

[5.2] Lara C. Ionescu, Gregory C. Lee, Brian J. Sennett, et al. An anisotropic nanofiber/microsphere composite with controlled release of biomolecules for fibrous tissue engineering. *Biomaterials*.2010;31:4113–4120

[5.3] D. Aussawasathien, C. Teerawattananon, A. Vongachariya. Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters. *Journal of Membrane Science*. 2008;315:11–19

[5.4] Zhe Wang, Chuchu Zhao, Zhijuan Pan. Porous bead-on-string poly(lactic acid) fibrous membranes for air filtration. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015;441:121–129

[5.5] Yixiang Xu, Maciej Skotak, Milford Hanna. Electrospray encapsulation of water-soluble

- protein with polylactide. I. Effects of formulations and process on morphology and particle size. *Journal of Microencapsulation*. 2006;23(1):69–78
- [5.6] Jinyou Lin, Bin Ding, Jianyong Yu, et al. Direct Fabrication of Highly Nanoporous Polystyrene Fibers via Electrospinning. *Applied Materials & Interfaces*. 2010;2(2):521–528
- [5.7] Seymour Lowell, Joan E. Shields. Powder Surface Area and Porosity. 3rd ed. New York (NY): Springer Science & Business Media; 2013. p. 18–24
- [5.8] Turgut Sarpkaya. Force on a circular cylinder in viscous oscillatory flow at low Keulegan–Carpenter numbers, *Journal of Fluid Mechanics*. 1986;165:61–71
- [6.1] Phil Gibson, Calvin Lee, Application of nanofiber technology to nonwoven thermal insulation, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2007;2:32–40
- [6.2] K. Nasouri, A. Mousavi Shoushtari, A. Haji, The role of nanofibers diameter in the enhanced thermal conductivity of electrospun nanofibers, 6th Texteh international conference paper
- [6.3] 박정호, 전기방사(Electrospinning)와 이를 이용한 나노 섬유상 구조, KOSEN Expert Review
- [6.4] Hyung Min Kim, Ye Ji Noh, Jaesang Yu, Seong Yun Kim, Jae Ryoun Youn, Silica aerogel/polyvinyl alcohol(PVA) insulation composites with preserved aerogel pores using interfaces between the superhydrophobic aerogel and hydrophilic PVA solution, *Composite: Part A*, 2015;75:39–45
- [6.5] Jun–Muk Lim, Hyeon–Ji Lee, Hyun–Woo Kim, et al. Dual electrospray–assisted forced blending of thermodynamically immiscible polyelectrolyte mixtures. *Journal of Membrane Science*. 2015;481:28–35
- [6.6] Jong–Min Lim, Jun Hyuk Moon, Gi–Ra Yi, et al. Fabrication of One–Dimensional Colloidal Assemblies from Electrospun Nanofibers. *Langmuir*. 2006;22(8)3445–3449
- [7.1] Baetensa, R., Jelle, B. P. and Gustavsen, A., 2011, “Aerogel insulation for building applications: A state–of–the–art review”, *Energy and Buildings*, Vol. 43, Issue 4, pp. 761~769.
- [7.2] Gao, T., Jelle, B. P., Sandberg, L. I. C. and Gustavsen, A., 2013, “Monodisperse Hollow Silica Nanospheres for Nano Insulation Materials: Synthesis, Characterization, and Life Cycle Assessment”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 5, No. 3, pp. 761~767.
- [8.1] C.B. Park, A.H. Behraves, R.D. Venter, Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂, *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 1812–1823. doi:10.1002/pen.10351.
- [8.2] C. Forest, P. Chaumont, P. Cassagnau, B. Swoboda, P. Sonntag, Polymer nano–foams for insulating applications prepared from CO₂ foaming, *Prog. Polym. Sci.* 41 (2015) 122–145. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.07.001.
- [8.3] H. Guo, A. Nicolae, V. Kumar, Solid–state microcellular and nanocellular polysulfone foams, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (2015) 975–985. doi:10.1002/polb.23719.
- [8.4] J.–B. Bao, A. Nyantakyi Junior, G.–S. Weng, J. Wang, Y.–W. Fang, G.–H. Hu, Tensile and impact properties of microcellular isotactic polypropylene (PP) foams obtained by supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 111 (2016) 63–73. doi:10.1016/j.supflu.2016.01.016.
- [8.5] E. Kiran, Supercritical fluids and polymers – The year in review – 2014, *J. Supercrit. Fluids*. 110 (2016) 126–153. doi:10.1016/j.supflu.2015.11.011.
- [8.6] X. Cao, L. James Lee, T. Widya, C. Macosko, Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties, *Polymer*. 46 (2005) 775–783. doi:10.1016/j.polymer.2004.11.028.
- [8.7] K. Goren, L. Chen, L.S. Schadler, R. Ozisik, Influence of nanoparticle surface chemistry

- and size on supercritical carbon dioxide processed nanocomposite foam morphology, *J. Supercrit. Fluids*. 51 (2010) 420–427. doi:10.1016/j.supflu.2009.09.007.
- [8.8] T. Otsuka, K. Taki, M. Ohshima, Nanocellular Foams of PS/PMMA Polymer Blends, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 78–82. doi:10.1002/mame.200700257.
- [8.9] H. Yokoyama, K. Sugiyama, Nanocellular structures in block copolymers with CO₂-philic blocks using CO₂ as a blowing agent: Crossover from micro- to nanocellular structures with depressurization temperature, *Macromolecules*. 38 (2005) 10516–10522. doi:10.1021/ma051757j.
- [8.10] D. Tammaro, A. Astarita, E. Di Maio, S. Iannace, Polystyrene Foaming at High Pressure Drop Rates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 5696–5701. doi:10.1021/acs.iecr.5b04911.
- [8.11] I. Tsivintzelis, A.G. Angelopoulou, C. Panayiotou, Foaming of polymers with supercritical CO₂: An experimental and theoretical study, *Polymer*. 48 (2007) 5928–5939. doi:10.1016/j.polymer.2007.08.004.
- [8.12] Y. Sun, Y. Ueda, H. Suganaga, M. Haruki, S. Kihara, S. Takishima, Pressure drop threshold in the foaming of low-density polyethylene, polystyrene, and polypropylene using CO₂ and N₂ as foaming agents, *J. Supercrit. Fluids*. 103 (2015) 38–47. doi:10.1016/j.supflu.2015.04.027.
- [8.13] H. Guo, A. Nicolae, V. Kumar, Solid-state poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofoams. Part II: Low-temperature solid-state process space using CO₂ and the resulting morphologies, *Polymer*. 70 (2015) 231–241. doi:10.1016/j.polymer.2015.06.031.
- [8.14] H. Guo, V. Kumar, Solid-state poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofoams. Part I: Low-temperature CO₂ sorption, diffusion, and the depression in PMMA glass transition, *Polymer*. 57 (2015) 157–163. doi:10.1016/j.polymer.2014.12.029.
- [8.15] C. Forest, P. Chaumont, P. Cassagnau, B. Swoboda, P. Sonntag, Generation of nanocellular foams from ABS terpolymers, *Eur. Polym. J.* 65 (2015) 209–220. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.11.006.
- [8.16] H. Guo, V. Kumar, Some thermodynamic and kinetic low-temperature properties of the PC-CO₂ system and morphological characteristics of solid-state PC nanofoams produced with liquid CO₂, *Polymer*. 56 (2015) 46–56. doi:10.1016/j.polymer.2014.09.061.
- [8.17] H. Guo, A. Nicolae, V. Kumar, Solid-state microcellular and nanocellular polysulfone foams, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53 (2015) 975–985. doi:10.1002/polb.23719.
- [8.18] A.V. Nawaby, Y.P. Handa, X. Liao, Y. Yoshitaka, M. Tomohiro, Polymer-CO₂ systems exhibiting retrograde behavior and formation of nanofoams, *Polym. Int.* 56 (2007) 67–73. doi:10.1002/pi.2112.
- [8.19] R.E. Murray, J.E. Weller, V. Kumar, Solid-state microcellular acrylonitrile –butadienestyrene foams, *Cell. Polym.* 19 (2000) 413–425.
- [8.20] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods*. 9 (2012) 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089.
- [8.21] D. Legland, I. Arganda-Carreras, P. Andrey, MorphoLibJ: integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ., *Bioinformatics*. (2016) btw413. doi:10.1093/bioinformatics/btw413.
- [8.22] S.K. Goel, E.J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation, *Polym. Eng. Sci.* 34 (1994) 1137–1147. doi:10.1002/pen.760341407.
- [8.23] P.J. Linstrom, W.G. Mallard, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, 2000. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Mask=4#Notes>.
- [8.24] P. Peng, B. Shi, L. Jia, B. Li, Relationship between Hansen Solubility Parameters of ABS and its Homopolymer Components of PAN, PB, and PS, *J. Macromol. Sci. Part B*. 49 (2010) 864

–869. doi:10.1080/00222341003603693.

[8.25] L.L. Williams, J.B. Rubin, H.W. Edwards, Calculation of Hansen solubility parameter values for a range of pressure and temperature conditions, including the supercritical fluid region, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 4967–4972. doi:10.1021/ie0497543.

[8.26] N.S.R. Shau–Tarng Lee, *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*, CRC Press, 2004. doi:10.1109/MEI.2005.1412232.

[8.27] J.S. Colton, N.P. Suh, Nucleation of microcellular foam: Theory and practice, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 500–503. doi:10.1002/pen.760270704.

[8.28] Y. Kim, C.B. Park, P. Chen, R.B. Thompson, Origins of the failure of classical nucleation theory for nanocellular polymer foams, *Soft Matter*. 7 (2011) 7351. doi:10.1039/c1sm05575e.

[9.1] Winter MR, Clarke DR. Oxide materials with low thermal conductivity. *J Am Ceram Soc* 90;2:533–540.

[9.2] Pan W, Phillpot SR et al. Low thermal conductivity oxides. *MRS Bulletin* 37:917.

[9.3] Kato M, Preparation of Ultrafine Particles of Refractory Oxides by Gas–Evaporation Method. *Jpn J App Phys* 1;15:757.

[9.4] Niu KY, Yang S, Kulinich SA, Sun J, Du XW, Hollow Nanoparticles of Metal Oxides and Sulfides: Fast Preparation via Laser Ablation in Liquid. *Langmuir* 26:22:16652–16657.

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.