



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월20일
 (11) 등록번호 10-1376426
 (24) 등록일자 2014년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 13/00 (2006.01) C01B 33/159 (2006.01)
 C01B 33/14 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0096058
 (22) 출원일자 2007년09월20일
 심사청구일자 2012년09월17일
 (65) 공개번호 10-2009-0030635
 (43) 공개일자 2009년03월25일
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2007047970 A2
 US20060269734 A1
 US20060264133 A1
 KR1020060093842 A

(73) 특허권자
 삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
 (72) 발명자
 조명동
 경기도 화성시 영통로61번길 10, 신영통현대 아파트 104동 1801호 (반월동)
 (74) 대리인
 김학제, 문혜정

전체 청구항 수 : 총 20 항

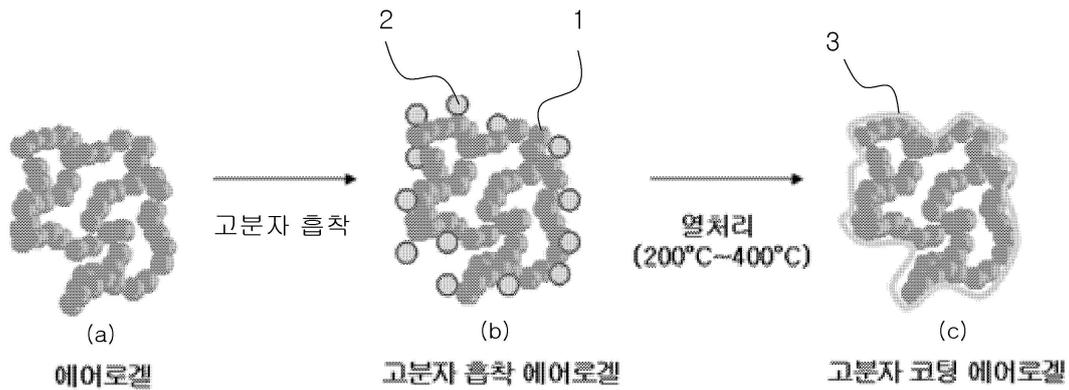
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법, 그에 의해 제조되는 에어로겔 및 그를 포함하는 단열재**

(57) 요약

본 발명은 에어로겔과 고분자 물질을 건조상태에서 혼합하여 에어로겔 표면에 고분자 미립자를 흡착시킨 후 열처리하여 고분자층을 형성하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법, 그에 의해 제조되는 에어로겔 및 그를 포함하는 단열재에 관한 것이다. 본 발명에 의한 고분자 코팅된 에어로겔은 내부에 포어가 형성된 에어로겔의 특성은 그대로 유지하여 단열특성이 우수하고 물리적 강도 및 가공성도 우수한 특성을 보인다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 에어로겔과 고분자 물질을 건조 상태에서 혼합하여 에어로겔 표면에 고분자 물질을 흡착시키는 단계; 및
- b) 표면에 고분자 물질이 흡착된 에어로겔을 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 열처리 단계는 고분자 물질의 용점보다 50℃ 내지 100℃ 높은 온도에서 1분 내지 10시간 수행되는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 에어로겔 표면에 흡착된 고분자 물질은 입경 1 μm 내지 100 μm 의 고분자 미립자인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 고분자 물질은 녹는점이 100℃ 내지 400℃인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 고분자 물질은 결정성을 갖는 친수성 고분자인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 결정성을 갖는 친수성 고분자는 폴리비닐알콜, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리스틸렌 설포산 소듐염 및 폴리에틸렌 옥사이드로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 고분자 물질은 결정성을 갖는 소수성 고분자인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 결정성을 갖는 소수성 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌, 폴리테트라 플루오로에틸렌, 폴리스틸렌 및 폴리비닐클로라이드로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 에어로겔에 대한 고분자 물질의 혼합비는 부피비로 1:1 내지 1:3인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 에어로겔과 상기 고분자 물질의 혼합 과정은 불밀링 또는 기계적 분쇄에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 방법이 고분자 물질을 에어로겔에 흡착시킨 후에 에어로겔에 흡착되지 않은 여분의 고분자 물질을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법.

청구항 12

내부에 포어가 존재하는 에어로겔과 상기 에어로겔 표면에 물리적으로 코팅된 고분자층을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 고분자층의 두께는 1 μm 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 고분자층은 녹는점이 100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 인 고분자 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔.

청구항 15

제 12항에 있어서, 상기 고분자층은 결정성을 갖는 친수성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 결정성을 갖는 친수성 고분자는 폴리비닐알콜, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리스틸렌 설포산 소듐염 및 폴리에틸렌 옥사이드로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔.

청구항 17

제 12항에 있어서, 상기 고분자층은 결정성을 갖는 소수성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 결정성을 갖는 소수성 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌, 폴리테트라 플루오로에틸렌, 폴리스틸렌 및 폴리비닐클로라이드로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔.

청구항 19

제12항에 있어서, 상기 고분자 코팅된 에어로겔은 고분자 코팅되지 않은 에어로겔에 비하여 5% 내지 80% 감소된 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔.

청구항 20

제12항 내지 제 19항 중 어느 하나의 항의 고분자 코팅된 에어로겔을 적용한 단열재.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 단열재는 냉장고용 단열재인 것을 특징으로 하는 단열재.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법, 그에 의해 제조되는 에어로겔 및 그를 포함하는 단열재에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 에어로겔과 고분자 물질을 건조상태에서 혼합하여 에어로겔 표면에 고분자 미립자를 흡착시킨 후 열처리하여 고분자층을 형성함으로써 우수한 단열특성 및 기계적 안정성을 갖는 에어로겔을 제조할 수 있는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법, 그에 의해 제조되는 에어로겔 및 그를 포함하는 단열재에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에어로겔은 나노다공성 구조를 구비하여 기공율이 90% 이상이고, 비표면적이 수백~1000 m²/g 정도인 투명 또는 반투명한 극저밀도의 첨단소재이다. 이와 같이, 에어로겔은 초미세, 다공성 저밀도 물질로서 촉매의 담체, 단열재, 소음 차폐재, 입자 가속기 등 다양한 분야에서 응용되고 있다.

[0003] 특히, 실리카 에어로겔은 높은 투광성과 극저의 열전도도 특성을 가지기 때문에 냉장고, 냉동기 및 열축적 장치 등에 사용될 수 있는 매우 효율적인 초단열 재료이다. 그러나 일반적으로 파우더 또는 비드 형태로 제조되는 실리카 에어로겔은 높은 취성으로 인하여 작은 충격에도 쉽게 부서지는 등 매우 취약한 강도를 보이며, 다양한 두께 및 형태로의 가공이 어렵기 때문에, 우수한 단열 특성에도 불구하고 단열재료의 응용이 매우 어려운 실정이다.

[0004] 에어로겔은 주로 초임계 건조 공정을 통해서 제조되는데, 초임계 공정은 고온고압에서 진행되므로 제조원가 상승의 요인이 되고 있다. 또한 초임계를 통하여 제조된 에어로겔은 골격형태로 99%가 에어로 채워져 있어, 에어로겔과 기타 반응물을 혼합할 경우 용매 또는 용질이 에어로겔의 내부로 침투하여 화합물의 점도가 높아져서 혼합이 불가능하게 되므로 다른 재료와의 복합화 또는 혼합 사용이 곤란하며 다공성의 에어로겔의 특성을 나타내지 못하는 문제점이 있다.

[0005] 이러한 문제점들을 해결하기 위해 에어로겔을 부직포에 충전시키는 블랭킷 타입 에어로겔(blanket type aerogel) 또는 확장 팩(expending pack)의 형태로 제조하는 기술이 시도되고 있으나, 이렇게 제조된 에어로겔은 에어로겔 자체의 특성을 저하시키는 문제점이 있다

발명의 내용

해결하고자하는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 하나의 목적은 외부로부터의 용매 또는 용질이 에어로겔 내부로 침투되는 것을 막기 위하여 에어로겔 표면에 물리적으로 고분자를 코팅하여 고분자

층을 형성함으로써, 내부 에어로겔의 구조는 유지하면서도 기계적 안정성을 향상시킬 수 있는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법을 제공하는 것이다

[0007] 본 발명의 다른 목적은 내부에 포어가 존재하고 에어로겔 표면에 고분자가 코팅되어 단열특성 및 기계적 안정성이 향상된 고분자 코팅된 에어로겔을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 단열특성이 향상된 고분자 코팅된 에어로겔을 포함하는 단열재를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0009] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일구현에는,

[0010] a) 에어로겔과 고분자 물질을 건조상태에서 혼합하여 에어로겔 표면에 고분자 물질을 흡착시키는 단계; 및

[0011] b) 표면에 고분자 물질이 흡착된 에어로겔을 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법에 관한 것이다.

[0012] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 구현에는 내부에 포어가 존재하는 에어로겔과 상기 에어로겔 표면에 물리적으로 코팅된 고분자층을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔에 관한 것이다.

[0013] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 구현에는 상기 고분자 코팅된 에어로겔을 포함하는 단열재에 관한 것이다.

효과

[0014] 본 발명에 의하여 제조된 고분자 코팅된 에어로겔은 용매 없이 건조상태에서 에어로겔과 고분자를 간단한 혼합 및 열처리 공정을 통해 제조할 수 있으며, 고분자 물질을 에어로겔 표면에 코팅하여 열처리함으로써 내부에 포어가 형성된 에어로겔의 우수한 단열 특성은 유지하면서도 물리적 강도 및 가공성 측면에서 우수한 특성을 보인다. 또한 본 발명의 에어로겔은 기공이 외부로 노출되지 아니하므로 물성 저하 없이 다른 용매 또는 용질과 혼합하여 복합화 또는 혼합사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 이하에서 도면을 참고하여 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0016] 본 발명의 일구현예에 의한 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법은 에어로겔을 다른 재료와 복합화하는 경우에 외부로부터의 용매 또는 용질이 에어로겔의 기공 내로 침투되는 것을 방지하기 위하여 에어로겔의 표면을 고분자 물질로 물리적으로 표면처리하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 방법에 의해서 고분자 코팅된 에어로겔을 제조하는 경우에는 먼저 에어로겔과 고분자 물질을 건조상태에서 혼합하여 에어로겔 표면에 고분자 물질을 흡착시킨다. 이어서 표면에 고분자 물질이 흡착된 에어로겔을 열처리하여 에어로겔 표면에 고분자층을 형성한다.

[0017] 에어로겔과 고분자 물질을 건조상태에서 혼합하면 정전기력에 의해 에어로겔 표면에 고분자 미립자가 형성되는데, 에어로겔에 흡착된 고분자가 열처리 과정에서 순간적으로 녹아서 에어로겔 표면에 균일한 고분자층을 형성하게 된다. 따라서 본 발명에서는 별도의 용매 없이 건조상태에서 에어로겔과 고분자를 혼합하여 열처리함으로써 에어로겔의 우수한 단열특성은 유지하면서도 혼합특성 및 용매상용성이 향상된 에어로겔을 수득할 수 있다.

[0018] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 고분자 코팅 에어로겔의 제조방법을 설명하기 위한 공정모식도이다. 이하에서 도 1을 참고하여 본 발명의 각 단계에 대하여 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0019] (1) 에어로겔 표면에 고분자 물질을 흡착시키는 단계

[0020] 먼저 도 1(a)에 도시한 바와 같이, 에어로겔을 고분자 물질과 건조상태에서 혼합한다. 에어로겔과 고분자를

건조상태에서 혼합하는 방법은 특별히 제한되지 않는데, 일례로 볼밀링 또는 기계적 분쇄기(Mechanical Mixer)를 사용하여 혼합할 수 있다. 이와 같이 건조상태에서 에어로겔과 고분자 물질을 혼합하면 정전기력에 의해 에어로겔(1) 표면에 고분자 미립자(2)가 흡착된다.

- [0021] 이어서 도 1(b)에 도시한 바와 같이, 에어로겔(1) 표면에 흡착된 고분자 미립자(2)는 혼합시 볼밀의 타입, 회전속도(RPM), 지속시간 등 여러 가지 조건을 조절함으로써 다양한 입경을 얻을 수 있다. 이때 고분자 미립자의 입경은 특별히 제한되지 않으나, 일례로 약 1 μm 내지 100 μm 이 되도록 혼합조건을 조절하는 것이 바람직하다. 상기 고분자 미립자의 입경이 1 μm 보다 작은 경우에는 고분자 분말이 날려 제조공정상 어려움이 있을 수 있고, 100 μm 보다 큰 경우에는 에어로겔 표면에 균일한 고분자층을 형성하는 것이 어려워질 우려가 있다.
- [0022] 본 발명의 방법에서 에어로겔과 고분자 물질을 혼합할 때, 에어로겔과 고분자의 혼합비는 에어로겔과 고분자의 부피비 대비 1:1 내지 1:3 비율의 범위 내인 것이 바람직하다. 에어로겔과 고분자의 혼합비가 1:1 미만인 경우에는 에어로겔 표면에 균일한 코팅을 하기 어렵고, 혼합비가 1:3을 초과하는 경우에는 열처리 과정에서 고분자끼리 응집이 발생할 우려가 있다.
- [0023] 이렇게 해서 에어로겔 표면에 고분자를 흡착시키면 에어로겔 표면에 고분자 미립자가 흡착되는 것을 육안으로 관찰할 수 있다. 본 발명에서는 고분자 물질 흡착 단계 이후 열처리를 행하기 이전에 필요에 따라서 에어로겔의 표면에 흡착되지 않고 과량으로 존재하는 고분자를 망채(seive)를 사용하여 분리할 수도 있다. 이때 에어로겔에 코팅되지 않은 과량의 고분자는 고분자끼리 응집되어 비드 형태로 남게 되므로 망채에 의해서 걸러진다.
- [0024] 본 발명의 에어로겔은 무기, 유기 또는 유기-무기 혼성물과 같이 다양한 재료로 구성될 수 있다. 에어로겔은 다수의 포어와 이러한 포어들을 둘러싸는 극미세 입자들이 서로 연결된 나노구조(nanostructure)를 포함한다. 상기 포어 내부는 재료의 적용분야 또는 방법에 따라 진공 상태이거나 산소, 헬륨, 질소, 탄소 등의 임의의 기체로 충전될 수 있다.
- [0025] 무기 에어로겔은 실리카(silica), 티타니아(titania), 지르코니아(zirconia), 알루미나(alumina), 하프니아(hafnia), 이트리아(yttria), 세리아(ceria) 또는 그들의 조합으로부터 독립적으로 선택되어진 금속 산화물에 기초하나, 반드시 이들로 제한되지는 않는다.
- [0026] 유기 에어로겔은 우레타네스(urethanes), 레소르치놀 포름알데하이드(resorcinol formaldehyde), 폴리이미드(polyimide), 폴리아크릴레이트(polyacrylates), 키토산(chitosan), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 올리고머(oligomer)의 아크릴레이트, 트리알콕시실릴터미네이티드 폴리디메틸실록산(trialkoxysilylterminated polydimethylsiloxane), 폴리옥시알킬렌(polyoxyalkylene), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리부타디안(polybutadiene), 폴리에테르(polyether) 또는 이들의 조합들을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 유기-무기 혼성물 에어로겔의 예들은 실리카-PMMA, 실리카-키토산 또는 전술한 유기 에어로겔과 무기 에어로겔의 합성물을 포함하나, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 에어로겔의 입자의 크기는 체트밀 또는 크기를 감소시키는 다른 방법에 의하여 원하는 크기로 감소 또는 분급할 수 있어 특별히 한정되지 않는데, 통상 분말상의 에어로겔은 입경이 1 μm 내지 1 mm인 것이 바람직하며, 약 10 μm 이하의 입자가 보다 바람직하다. 에어로겔 입자가 작을수록 균일한 혼합물을 형성할 수 있기 때문에 보다 작은 포어 사이즈, 예를 들면 약 100 nm 이하의 포어 사이즈를 가지는 에어로겔이 보다 바람직하다.
- [0029] 본 발명에서 에어로겔 표면을 코팅하기 위해 사용되는 고분자는 결정성 고분자인 것이 바람직하며, 고분자 코팅된 에어로겔의 용도에 따라 결정성을 갖는 친수성 또는 소수성 고분자를 사용할 수 있다. 상기 고분자의 녹는점은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 범위 내의 녹는점을 갖는 고분자 물질을 사용할 수 있다.
- [0030] 본 발명에서 사용가능한 결정성을 갖는 친수성 고분자는 특별히 제한되지 않으나, 폴리비닐알콜, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리스틸렌 설포산 소듐염 및 폴리에틸렌 옥사이드로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 결정성을 갖는 소수성 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌, 폴리테트라 플루오로에틸렌, 폴리스틸렌, 폴리비닐클로라이드 중 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0031] 고분자 코팅된 에어로겔의 단열특성을 높이기 위해서는 소수성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 소수성

고분자는 수분의 침투를 방지할 뿐만 아니라, 향후 용매 및 기타 첨가제를 포함하는 에어로겔 코팅제 또는 우레탄 폼 복합체 제조시 수분의 공격을 효과적으로 방지할 수 있어 폼 내부에 균일한 포어 제조가 가능하다.

[0032] (2) 고분자 흡착된 에어로겔의 열처리 단계

[0033] 상기 고분자가 흡착된 에어로겔을 열처리하여 에어로겔 표면에 균일한 고분자층이 형성된 에어로겔을 얻을 수 있다. 열처리시 에어로겔에 흡착된 고분자는 열에 의하여 높은 온도에서 순간적으로 녹아 에어로겔의 표면에 코팅이 되고, 이렇게 녹은 고분자들은 에어로겔 표면에서 온도의 차이에 의하여 다시 순간적으로 고체화되어 에어로겔(1)의 표면에 균일한 고분자층(3)이 형성된다.

[0034] 에어로겔(1) 표면에 코팅되는 고분자층(3)의 두께는 특별히 제한되지 않고, 에어로겔과 혼합하는 고분자의 반응비율에 따라 조절할 수 있다. 일례로 고분자층(3)의 두께는 약 1 내지 50 μm 의 범위 내로 조절될 수 있다.

[0035] 열처리 조건은 사용되는 고분자의 종류 및 사용되는 고분자 함량에 따라 다양하게 실시할 수 있으며 특별히 한정되지는 않는다. 통상 고분자 물질의 용점보다 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 높은 온도에서 처리하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분 내지 10시간 오븐에서 열처리할 수 있다. 이는 에어로겔에 흡착된 고분자가 열처리동안 순간적으로 녹아 에어로겔의 표면에 코팅되고, 에어로겔에 흡착되지 않은 고분자는 고분자끼리 응집되어 비드(bead)형태로 존재하게 하기 위해서이다.

[0036]

[0037] 본 발명의 다른 양상은 에어로겔의 표면에 균일한 고분자층이 형성된 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 에어로겔에 관한 것이다. 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔은, 도 1(c)에 도시한 바와 같이, 내부에 포어가 존재하는 에어로겔(1)과 상기 에어로겔 표면에 물리적으로 코팅된 고분자층(3)을 포함하는 것을 특징으로 한다. 도 1(c)에 도시한 바와 같이, 본 발명의 에어로겔은 내부에 다수의 포어가 존재하는 기본 에어로겔의 골격은 유지하면서도 에어로겔 외부에만 고분자가 코팅되어 에어로겔의 기공이 노출되지 않게 된다.

[0038] 본 발명에서 에어로겔과 코팅되는 고분자 물질은 화학적 결합이 아닌 단순 물리적 결합으로 코팅되며, 이렇게 제조된 고분자 코팅된 에어로겔은 사용되는 고분자에 따라 특성이 달라질 수 있다.

[0039] 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔(1)은 내부 포어가 유지된 상태에서 고분자로 코팅됨으로써, 다공성은 고분자 코팅전 상태와 거의 동일한 수준을 유지하며 코팅전보다 열전도율 및 비표면적은 감소하는 특징이 있다.

[0040] 바람직하게 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔의 다공도는 약 70 내지 약 98 %이고, 비표면적은 약 50 내지 약 350 m^2/g 이며, 열전도율은 약 7 내지 약 25 mW/mK 의 범위 내일 수 있다. 또한 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔은 고분자 코팅되지 않은 에어로겔에 비하여 약 5% 내지 약 80% 감소된 낮은 열전도도를 가질 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔은 밀도가 매우 작고 다공성이 크기 때문에, 매우 낮은 열전도성을 나타내어 우수한 단열 성능을 나타낸다. 뿐만 아니라, 본 발명의 에어로겔은 에어로겔의 골격은 그대로 유지하여 우수한 단열 특성은 그대로 유지하면서도 외벽이 고분자 물질로 코팅되어 기계적 안정성이 향상되고, 에어로겔 복합화시 용매 또는 용질의 침투로 인한 특성 저하가 없어 다양하게 응용될 수 있다.

[0041] 본 발명의 에어로겔에서 상기 고분자층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 약 1 μm 내지 50 μm 의 범위 내일 수 있다.

[0042] 상기 고분자층(3)은 녹는점이 100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 인 고분자 물질을 포함할 수 있다. 상기 고분자층(3)은 결정성을 갖는 친수성 고분자를 포함할 수 있는데, 이러한 결정성을 갖는 친수성 고분자는 폴리비닐알콜, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리스틸렌 설포산 소듐염 및 폴리에틸렌 옥사이드로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 예로 들 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0043] 한편, 상기 고분자층은 에어로겔 내부로의 수분의 침투를 방지하고 발포폼 등의 단열재료의 가공시 수분의 공격을 효과적으로 차단하기 위하여 결정성을 갖는 소수성 고분자를 포함할 수 있다. 상기 결정성을 갖는 소수성 고분자의 비제한적 예들은 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌, 폴리테트라 플루오로에틸렌, 폴리스틸렌 및 폴리비닐클로라이드로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0044] 본 발명의 또 다른 구현에는 고분자 코팅된 에어로겔이 적용된 단열재에 관한 것이다. 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔은 단독으로 사용되거나, 바인더와의 복합체를 형성하거나, 진공 절연된 구조물 내에 구성하여 단열재 제조가 가능하다. 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔을 포함하는 단열재는 가전, 건축, 조선, 항공우주 및 기타 산업 분야에서 단열재로서 폭넓게 활용될 수 있는데, 특히 냉장고, 냉동장치, 열축적 장치 등의 단열재로 응용될 수도 있다.

[0045] 특히 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔은 부직포와 같은 섬유 또는 섬유웹에 에어로겔을 졸 상태로 함침하여 겔화 반응시켜 얻어지는 종래의 에어로겔 시트에 비해, 다양한 형태 구조물 내에서 열처리함으로써 다양한 시트 및 블럭형태로 제조될 수 있다. 또한 에어로겔 입자에 바인더수지를 첨가하여 복합체 형태로 형성하거나, 진공 절연된 구조물 내에 상기 에어로겔을 구성할 수도 있으며, 본 발명의 단열재의 형태와 가공 방법은 특별히 한정하지 않는다.

[0046] 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔은 매우 광범위하게 산업 전반에 응용될 수 있는데, 예를 들어, 상술한 단열재 이외에 전극 활물질, 촉매의 담체, 흡음재, 배기가스 흡착제, 절연재 및 기타 전극 물질 재료로 응용될 수 있다.

[0047] 이하에서 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 하기 실시예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0048] 실시예 1

[0049] 입경 1-3mm의 분말상 실리카 에어로겔 TLD 302(Cabot사 제품: 입자 사이즈 1-3mm의 투명 에어로겔) 20g과 입경 3 μm 미만이며 HFP의 함량이 12%인 분말상 PVDF-HFP(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 공중합체 100g을 에어로겔과 고분자 부피비 기준으로 1: 2의 비율로 플라스틱 용기에 넣은 후 1300 rpm으로 4시간 이상 불밀링하였다. 흡착된 에어로겔과 흡착되지 않은 과량의 고분자는 45mm 망채(seive)를 사용하여 분리하였다.

[0050] 분리하여 얻은 고분자 흡착된 에어로겔을 250℃ 오븐에서 약 5분 동안 열처리하였다. 열처리 후 100mm 메쉬의 망채(seive)를 사용하여 고분자가 흡착된 에어로겔과 에어로겔 표면에 흡착되지 않고 과량 존재하는 고분자를 분리하여 고분자 코팅된 에어로겔을 수득하였다. 이때 에어로겔에 코팅되지 않은 과량의 고분자는 녹아서 알갱이로 남아 망채에 걸러진다.

[0051] 본 실시예에서 수득된 고분자 코팅된 에어로겔의 단면의 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM:Field Emission Scanning Electron Microscope)(히타치(Hitachi)사, 모델 S-4700) 사진을 도 2에 나타내었다. 도 2를 참고하면, 실리카 에어로겔 표면에 균일한 고분자층이 형성되었음을 알 수 있다.

[0052] 실시예 2

[0053] 실리카 에어로겔 TLD 203 (Cabot사 제품: 입자 사이즈 1-5μm의 투명 에어로겔)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 코팅된 에어로겔을 제조하였다.

[0054] 실시예 3

[0055] 고분자 PVDF-HFP에서 HFP의 함량이 20%인 고분자를 사용하고 실리카 에어로겔로서 TLD 201(Cabot사 제품: 입자 사이즈 1-5μm의 불투명 에어로겔)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 코팅된 에어로겔을 제조하였다.

[0056] 실시예 4

[0057] 고분자 PVDF-HFP에서 HFP의 함량이 20%인 고분자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고분자 코팅된 에어로겔을 제조하였다.

[0058] 비교예 1-4

[0059] 본 발명의 고분자 코팅된 에어로겔의 성능을 기존의 에어로겔과 비교하기 위하여, 캐봇사 제품의 TLD 302(비교예 1), TLD 203 (비교예 2) 및 TLD 201(비교예 3)을 준비하였고, 또한 캐봇사의 블랭킷 타입의 에어로겔(비교예 4)을 준비하였다.

[0060] 실험예 1

[0061] 상기 실시예 1 에서 제조된 에어로겔과 비교예로 캐봇사의 실리카 에어로겔 (제품명:TLD 302)의 평면에 대하여 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM:Field Emission Scanning Electron Microscope) 사진을 촬영하여 각각 도 3 및 도 4에 나타내었다. 실험에 사용된 기기는 히타치(Hitachi)사 모델 S-4700이었다.

[0062] 도 4에 나타나는 바와 같이, 일반적인 에어로겔의 표면에는 많은 기공이 분포되어 노출되어 있는 반면에, 도 3에서 나타나는 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 본 발명의 에어로겔은 표면이 완전히 고분자로 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.

[0063] 실험예 2

[0064] 상기 실시예 1-4에서 제조된 에어로겔과 비교예 1-4에서 준비된 에어로겔에 대하여 하기와 같이, 핫 와이어 방법(Hot wire method)에 의하여 열전도도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다. 본 실험예에서는 미국의 Mathis Instrument사의 TCI사의 핫 와이어 방식의 측정장비를 사용하여 측정하였다. 핫 와이어 방식의 측정원리는 기존의 히트 플로우(Heat flow) 방식과 달리 분말상 시료를 측정하기 위한 장비로, 약 17mm 크기의 센서 위에 시료를 위치시킨 후 센서에 전류를 가하여 센서에 의해서 열전달 및 기타 열특성을 측정하는 장치이다.

표 1

	실시예1	비교예1	실시예2	비교예2	실시예3	비교예3	실시예4	비교예 4
에어로겔	Coated TLD 302	TLD 302	Coated TLD 203	TLD 203	Coated TLD 201	TLD 201	Coated TLD 203	캐봇 실리카 시트
PVDF-HFP (HFP함량)	12%		12%		20%		20%	
고분자코팅 에어로겔 비 표면적(m ² /g)	280.57	700.85	296.75	607.45	79.53	639.73	276.95	-
열전도도 (mW/mK)	6.745	7.134	9.606	10.472	9.361	9.361	11.391	22.118

[0066] 상기 표 1의 결과로부터 확인되는 바와 같이, 비교예 4의 시트형으로 제조시에는 비교예 1 내지 비교예 3의 순수 에어로겔 보다 열전도율이 높아져서 단열특성이 현저하게 저하되었다. 이에 반해서 고분자가 코팅된 본 발명의 에어로겔을 사용한 실시예 1 내지 실시예 4는 고분자가 코팅되지 않은 순수 에어로겔을 사용한 비교예 1 내지 비교예 3에 비해서 약 5 내지 8%의 단열특성이 향상되었고, 에어로겔 시트형인 비교예 4보다 약 70%의 단열특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0067] 이는 에어로겔 표면에 코팅되어 있는 고분자가 에어로겔의 개방형 포어(open pore)를 고분자로 표면을 둘러싸서 개방형 포어(open pore) 구조의 에어로겔을 폐쇄형 포어(close pore)구조로 변형시킴으로 단열특성이 향상되었기 때문이다.

[0068] 또한 PVDF-HFP중 HFP 함량이 낮은 실시예 1 및 실시예 2가 HFP 함량이 높은 실시예 3 및 실시예 4보다 탄성이 낮아 에어로겔과의 정전기적 흡착력이 높아 더 우수한 단열특성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0069] 이상에서 바람직한 구현예를 예로 들어 본 발명을 구체적으로 설명하였으나, 본 발명은 본 발명의 보호범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변경 또는 변형 실시될 수 있으므로, 이러한 다양한 변경 및 변형들도 본 발명의 보호 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면의 간단한 설명

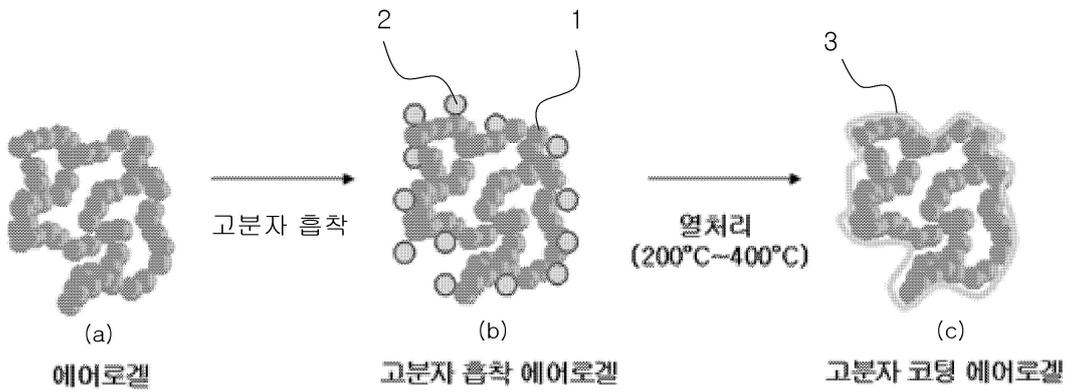
[0070] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 고분자 코팅된 에어로겔의 제조방법을 설명하기 위한 공정모식도,
 [0071] 도 2는 실시예 1에서 수득된 에어로겔의 단면 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron) 사진,
 [0072] 도 3은 실시예 1에서 수득된 고분자 코팅된 에어로겔의 평면 FE-SEM 사진,
 [0073] 도 4는 비교예 1의 고분자가 코팅되지 않은 종래의 에어로겔의 평면 FE-SEM 사진이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

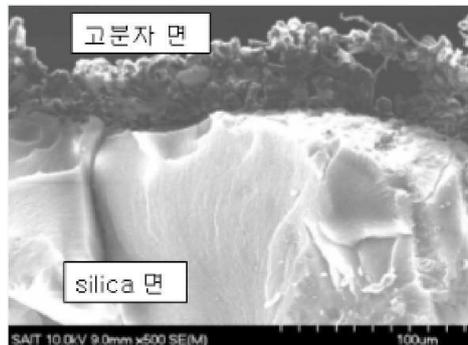
[0074] 1 : 에어로겔 2: 고분자 미립자 3: 고분자층

도면

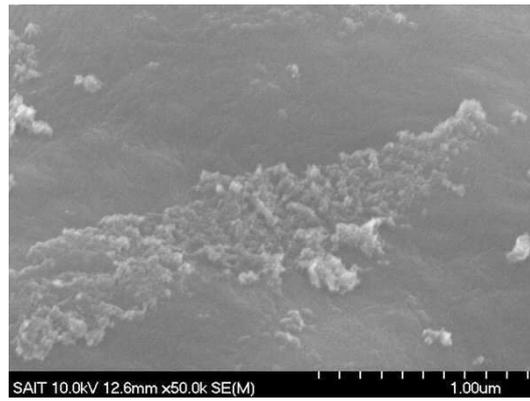
도면1



도면2



도면3



도면4

