

고분자의 자체발포를 이용한 세라믹 다공질체

백종원 · 김득중[†]

성균관대학교 재료공학과
(2004년 6월 1일 접수; 2004년 6월 16일 승인)

Ceramic Foams by the Self-Blowing of Polymer

Jong Won Back and Deug Joong Kim[†]

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-760, Korea
(Received June 1, 2004; Accepted June 16, 2004)

초 록

폴리실록산 고분자의 자가 발포과정을 이용하여 세라믹 다공질체를 제조하였다. 고분자가 가교반응을 하는 과정에서 발생하는 물과 알콜 증기를 이용하면 고분자 용융액 내에 기공을 형성할 수 있다. 세라믹 다공질체 내의 기공의 크기와 모양은 고분자 용융액의 점도에 따라 크게 달라진다. 충전제인 Al_2O_3 함량이 증가하면 기공 크기는 감소하며 이는 Al_2O_3 의 입자크기가 감소하여도 비슷한 양상을 보였다. 고분자 용융액의 점도는 고분자의 가교반응 정도에 따라서는도 영향을 받는다. 발포 전에 $130^\circ C$ 에서 열처리를 하면 점도는 증가하며 다공질체의 기공 안정성은 증가한다. 제조된 세라믹 다공질체의 밀도와 압축강도는 발포과정에서의 승온속도에 따라 다른 값을 보였다.

ABSTRACT

Ceramic foams were prepared by a self-blowing process of a polysiloxane with Al_2O_3 as a filler. The release of water and ethanol vapor during the condensation reaction of the polymer triggered the pores in the polymer melt. The size, interconnectivity and shape of the pores in the ceramic foams were strongly dependent on the viscosity of the polymer melt, which could be varied by the content and size of the filler. When the content of the filler increased and the size of the filler decreased, the size of the pores were decreased and the thickness between the pores were increased. In the addition, the viscosity of polymer melt increased by the pretreatment at $130^\circ C$ for the intermolecular cross linking thereby stabilizing the foam structure. The density and compressive strength of the ceramic foams were affected by the heating rate during the blowing process.

Key words : Ceramic foam, Pre-ceramic polymer, Polymer pyrolysis

1. 서 론

세라믹 다공질체는 낮은 밀도, 낮은 열전도도와 독특한 구조로 인하여 경량 구조재료, 단열재, 촉매용 담체, 필터 등으로 산업적으로 많은 응용이 기대되는 재료이다. 세라믹 다공질체는 여러 가지 방법에 의해서 만들어지며 방법에 따라 기공의 크기는 수 나노미터에서 밀리미터까지 다양하게 제조될 수 있다.¹⁾ 일반적으로 널리 사용되는 세라믹 다공체 제조방법으로는 복제법(replication)과 가스발포법이 있다.²⁻⁵⁾ 복제법은 40여년 전부터 공업적으로 이용되어온 방법으로 우레탄 스폰지를 이용하여 이를 세라믹 슬러리에 담근 후 건조와 열처리를 통해 고분자를 태워 없애고 소결하여 세라믹 다공질체를 제조하는 것으로

고분자가 제거되는 과정에서 많은 유해한 가스가 방출되며 또한 고분자가 제거된 자리가 결함으로 작용하여 낮은 기계적 특성을 갖는다는 단점이 있다. 가스발포법은 세라믹 슬러리에 안정된 가스 방울을 형성시킨 후 이를 건조와 열처리를 통하여 세라믹 다공질체를 만드는 것으로 기공크기를 조절하는데 어려움이 있다.

최근 고분자를 이용한 세라믹 제조 방법이 크게 관심을 끌고 있다. Polysilane, polycarbosilane, polysilazane, polysiloxane 등의 무기고분자 화합물은 열분해과정에서 세라믹으로의 변환율이 75% 이상으로 높으며 $1000^\circ C$ 부근의 비교적 낮은 온도의 열분해과정에서 쉽게 세라믹으로 변환이 가능해서 이들 재료를 이용한 세라믹 제조 개발이 기대되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 여러가지 무기고분자 재료 중 Si-C-H-O로 이루어진 polysiloxane은 비교적 상용화된 것이 많아 구하기가 쉽고 안정된 세라믹을 제조할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 이 고분자재료의 좋은 성형성과 가공성을 이용하면 복잡한 형상의 제품제조가 가능하며, 낮

[†]Corresponding author : Deug Joong Kim
E-mail : kimdj@skku.ac.kr
Tel : +82-31-290-7394 Fax : +82-31-290-7410

은 온도에서의 세라믹으로의 변환, 또한 분자구조의 제어나 화합물의 조성 조절로 신 개념의 세라믹 복합체 제조가 가능하며 이 분야에 깊은 관심을 갖기에 충분하다. 지금까지의 무기고분자를 이용한 연구는 주로 세라믹분말의 제조나 코팅, 파이버 제조, 세라믹 접합 정도에서 시도되고 있으며 ceramic bulk로의 응용은 많이 이루어지지 않고 있다. 이는 비중 1 g/cm^3 정도의 유기물이 3 g/cm^3 이상의 세라믹으로 변환하는 과정에서 50% 이상의 큰 부피수축이 필수적이며 이 과정에서 균열이나 기공의 형성으로 세라믹의 물성을 제한하기 때문이다. 고분자재료의 좋은 성형성과 가공성을 이용하면 복잡한 형상의 제품제조가 가능하다.

Colombo 등은 고분자 전구체에 폴리우레탄과 같은 발포제를 첨가하여 세라믹 다공체를 제조할 수 있다는 연구보고를 발표하였으며,⁹⁾ 최근에는 추가적인 발포제의 첨가가 없이도 polysiloxane의 가교반응에서 발생하는 분해가스를 이용하면 다공질체를 제조할 수 있다는 연구결과도 발표되었다.^{10,11)}

본 연구에서는 세라믹으로 변환이 가능한 고분자로서 polysiloxane을 선택하여 충전제로서 Al_2O_3 를 첨가하여 충전제의 종류나 량, 가교반응 조건이 다공체 형성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험방법

본실험에서는 원료분말로서 독일 Wacker사의 H44 (phenylmethyl polysiloxane)을 사용하였다. 이 고분자는 하얀 분말상태이고 평균분자량은 1.3 g/mol 이다. 여기에 filler로서 입자크기가 다른 두종류의 Al_2O_3 분말을 사용하였다. 하나는 스미토모 화학의 AM21(평균입자크기 $4\ \mu\text{m}$)과 다른 하나는 입자크기가 미세한 AKP30(평균입자크기 $0.3\ \mu\text{m}$)이었으며 단독 또는 두 분말을 1:1로 혼합하여 사용하였다.

혼합을 위하여 사용한 전체 충전제의 량은 10~40 vol%로 변화하였고 가교반응을 위한 촉매로서 Aluminum acetylacetonate ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$)를 H44량의 2 wt%를 첨가하여 건식혼합 하였다. 건식혼합은 고분자와 충전제 질량의 2배의 질화규소 불을 넣고 30분 정도 milling하여 분말을 제조하였다. 혼합된 분말은 50 mm 직경의 유리 용기에 담아 로 내에 장입하였다. H44는 가교반응이 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 나타나므로 130°C 에서 유지하는 시간을 달리하여 고분자의 점도를 조절하였고 300°C 까지 승온속도를 1, 3, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 달리하여 승온속도 변화에 따라 발포양상이 변화하는 것을 살펴보았다.

열분해 및 세라믹화 반응은 1100°C 에서 질소 분위기를 사용하여 흑연 발열체로에서 1시간씩 유지시켜 주었다.

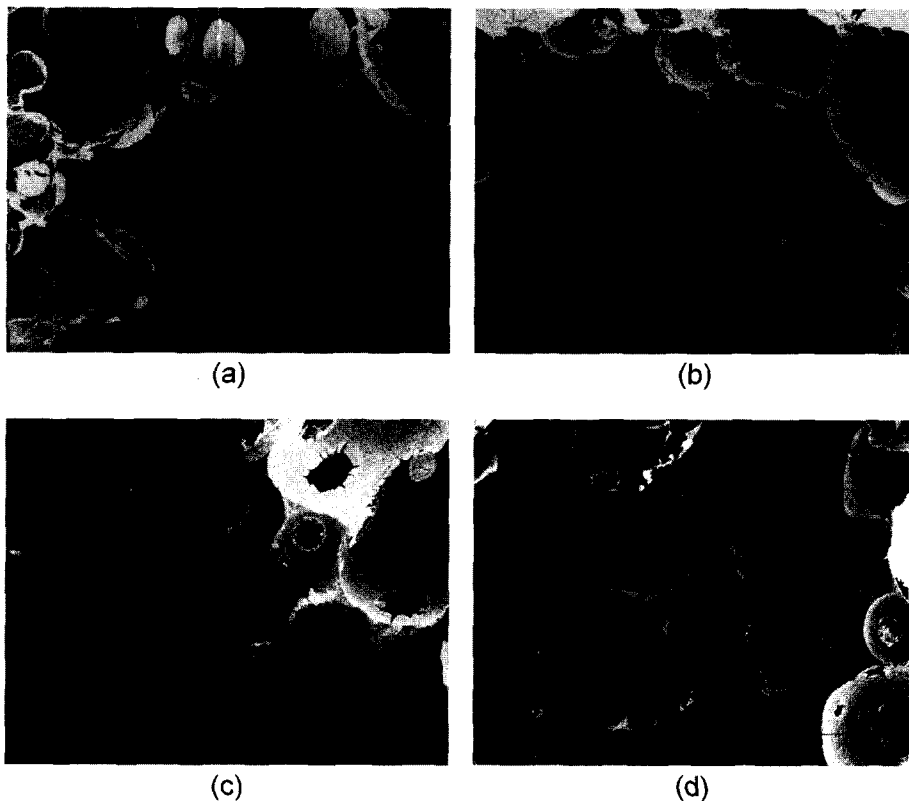


Fig. 1. SEM micrographs of ceramic foams prepared by a self-blowing process of a polysiloxane with Al_2O_3 as a filler : (a) 10 vol% Al_2O_3 , (b) 20 vol% Al_2O_3 , (c) 30 vol% Al_2O_3 , and (d) 40 vol% Al_2O_3 .

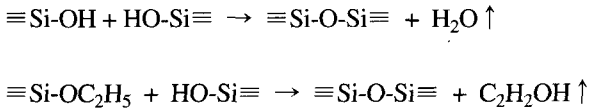
이때 효과적인 분해가스 제거를 위하여 500°C에서 1시간 유지시켜 주었다.

300°C에서 발포된 시편은 직육면체로 절단하여 열분해를 시키기 전과 후를 측정하여 밀도를 구하였다. 이때 질량은 0.001 g까지, 길이변화는 0.01 mm까지 측정하였다. 압축강도는 제조된 다공질체를 한 번의 길이가 1 cm인 크기의 정육면체로 절단한 후 만능시험기를 이용하여 측정하였다. 기공의 형태는 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 충전제로 사용한 알루미나의 첨가량을 변화 시키며 발포양상을 살펴본 것이다. 여기서 알 수 있듯이 형성된 기공의 크기는 첨가하는 충전제의 양이 적을수록 증가하며 첨가하는 촉매의 양이 증가할수록 증가하는 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 충전제의 첨가량이 적은 시편의 경우 발포는 잘 이루어지고 있으나 기공의 발포가 크게 이루어짐으로 인해서 발포 기공 간에 서로 겹쳐짐으로 인하여 벽이 얇아져서 발포체가 매우 약해 보인다. 첨가량이 40 vol%의 시편에서는 비교적 안정된 기공의 모습을 보여주고는 있으나 여전히 기공간의 벽이 얇고 강도 값은 낮은 것을 예측할 수 있다.

원료로 사용한 고분자인 H44는 ethoxy와 hydroxy 기를 포함하고 있으며 90°C에서 용융되고 200°C 이상의 온도에서 비교적 빠른 가교반응을 일으키며 이 과정에서 아래와 같은 응축반응(condensation reaction)이 일어난다.



여기서 발생하는 물과 알콜 증기는 고분자가 용융 상태에서 기공을 형성한다. 이때 기공의 발생은 고분자 용융액의 점도에 크게 영향을 받을 것이다. 충전제의 첨가는 용융액의 점도에 크게 영향을 줄 것이며 첨가량이 많을수록 용융액의 점도는 증가할 것이다. 고분자 용융액의 점도는 원료 고분자의 가교반응 정도에 따라 조절할 수 있다.¹⁰⁾ 가교반응이 진행됨에 따라 고분자 내에 ≡Si-O-Si≡ 결합수가 증가하고 이로 인하여 고분자용융액의 점도는 증가하며 이를 통하여 보다 안정된 기포를 얻을 수 있을 것이다. Fig. 2는 Fig. 1의 결과를 바탕으로 기공이 제일 안정된 충전제의 첨가량을 40 vol%로 고정시킨 조성에서, 발포가 일어나기 전인 130°C의 온도에서 열처리를 통하여 일부 가교반응을 일으킨 후 300°C에서 발포시킨 시편의 기공구조를 살펴본 것이다. 130°C에서 유지시간이 길어짐에 따라 기공의 크기도 감소하고 기공간의 벽두께도 0.2-0.3 mm로 증가하여 안정된 기공구조를 유지하고 있다. 가교반응의 정도에 따라 고분자 용융액의

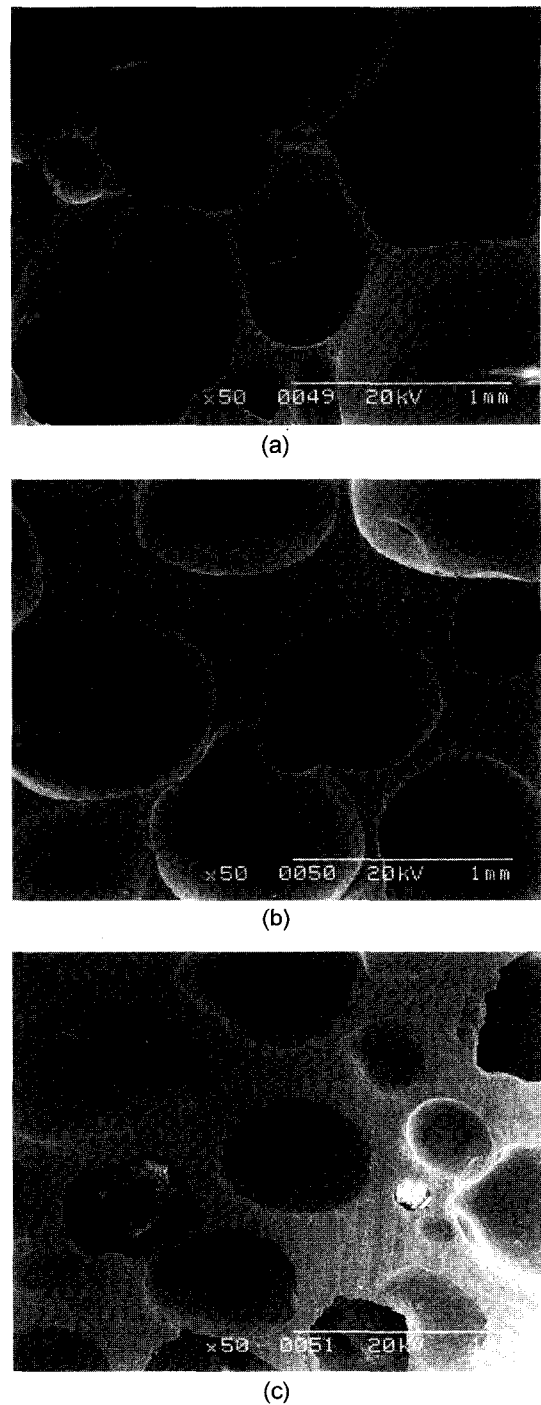


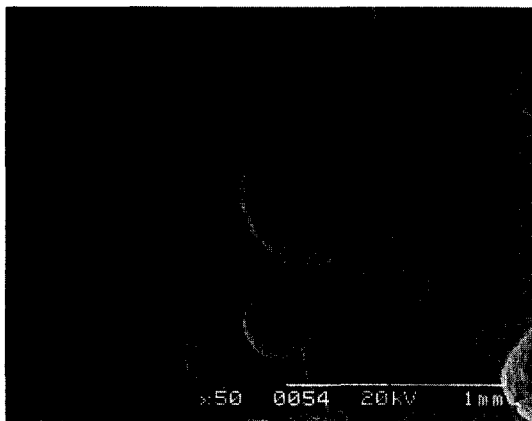
Fig. 2. SEM micrographs of ceramic foams prepared by a self-blowing process of a polysiloxane with pre-heating at 130°C for (a) 0 h, (b) 2 h, and (c) 4 h.

점도가 증가하고 이에 따라 발생한 기포가 쉽게 성장하지 못하고 용융액 내에 안정되게 잡혀 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 충전제로 사용한 알루미나의 입자크기를 변화시킨 시편의 기공양상을 살펴본 것이다. 충전제 만으로는 안정된 구조의 기공형성이 어려워 Fig. 2의 결과와 같이



(a)

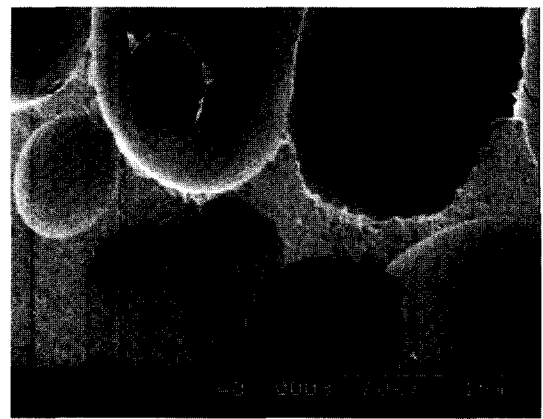


(b)

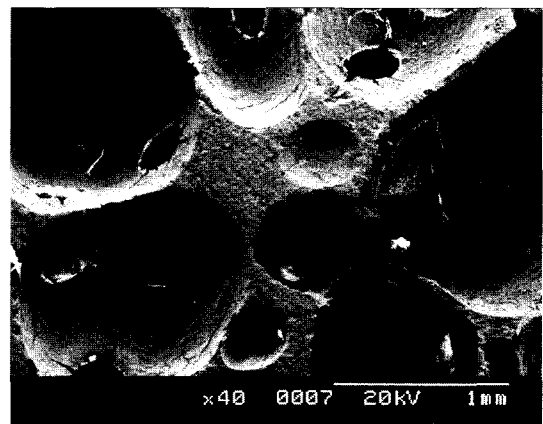
Fig. 3. SEM micrographs of ceramic foams prepared by a self-blowing process of a polysiloxane with 40 vol% Al₂O₃ preheated at 130°C for 1 h: (a) 4 μm Al₂O₃ and (b) 4 μm Al₂O₃ and 0.3 μm Al₂O₃.

130°C에서 1시간 가교반응을 시킨 후 발포처리를 하였다. 4 μm의 굵은 입자를 첨가한 시편보다 0.3 μm 미세한 입자를 1:1로 혼합한 시편의 경우에서 보다 안정된 형태의 기공과 기공간의 벽두께도 두껍게 유지되고 있음을 알 수 있다. 밀도의 변화도 조직 양상과 비슷하여 굵은 입자를 첨가한 시편의 경우 기공률은 81%였으며 미세한 입자를 혼합한 시편의 경우는 72%로 낮았다. 미세한 분말만으로 제조한 시편은 발포가 제대로 이루어지지 않았다. 미세한 입자가 첨가되면 같은 량의 굵은 입자가 첨가된 경우보다 입자간의 평균거리가 감소하고 이로 인하여 유체 이동을 방해하므로 유체의 점도는 증가한다. 미세입자만을 첨가한 시편의 경우 고분자 용융액의 점도가 증가하여 가스발생에 의한 발포가 구형의 기공으로 존재하지 못하고 시편만을 부풀게 하는데 그친 것으로 생각된다.

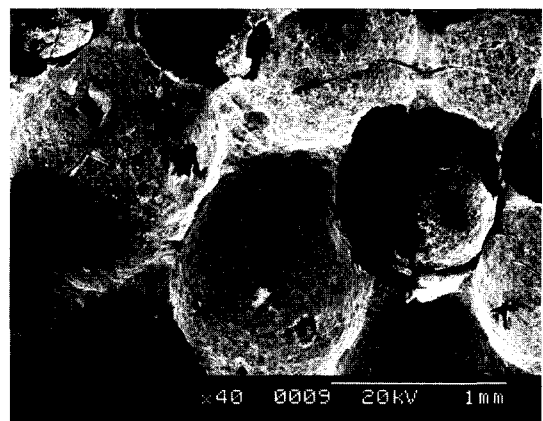
Fig. 4는 가장 안정된 기공의 형태를 가진 굵은 입자와 미세한 입자가 혼합된 충전제를 40 vol% 첨가한 시편에서 우선적으로 130°C에서 1시간 가교반응을 시킨 후 기



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM micrographs of ceramic foams prepared by a self-blowing process of a polysiloxane preheated at 130°C for 1 h with various heating rate: (a) 1°C/min, (b) 3°C/min, and (c) 5°C/min.

공의 크기를 조절하기 위해 고분자가 가교반응에 의하여 굳어지는 속도를 조절한 시편의 조직 사진이다. 가교반응의 속도는 승온속도를 달리하여 조절하였다. 승온속도가 빠를수록 기공의 크기가 작아졌으며 단위 면적당기공의 수도 많고 크기분포도 균일하였다. 가교반응 속도가 늦어

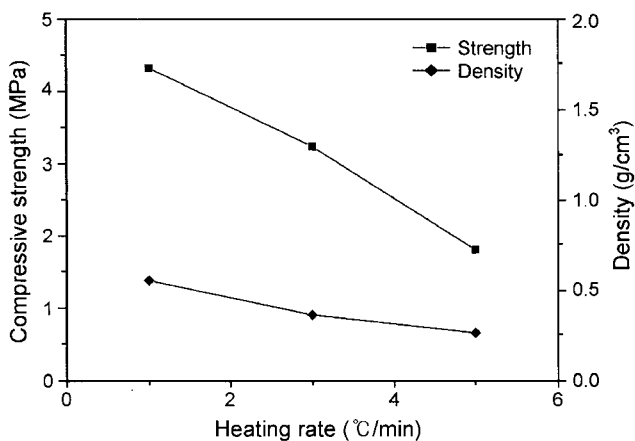


Fig. 5. Density and compressive strength of ceramic foams prepared by a self-blowing process of a polysiloxane with various heating rate.

지면 굳는 과정에서 기공들끼리의 합체가 이루어져 일부 기공은 크기가 키졌으며 기공간의 벽두께가 두꺼워진 것으로 보아 기공의 숫자도 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 위에서 제조한 시편의 밀도와 압축강도 변화를 도시한 것이다. 조직사진에서 예측하다시피 승온속도가 빠른 5°C/min 시편의 경우 밀도는 0.3 g/cm³이고 승온속도가 1°C/min로 감소함에 따라 밀도는 증가하여 0.6 g/cm³에 이르렀고 압축강도는 1.8 MPa에서 4.3 MPa로 증가하였다. 이는 승온속도의 감소에 따라 기공간의 벽두께는 증가하고 이로 인하여 강도는 증가한 것으로 생각된다. 기공률도 변하여 승온속도가 1°C/min 인 시편인 경우 기공률은 72%였으며 승온속도가 빠른 5°C/min의 시편은 기공률이 87%로 매우 높았다.

4. 결 론

Polysiloxane에 Al₂O₃를 충전제로 첨가하여 고분자의 가교반응에서 발생하는 가스를 이용하여 다공질체를 제조하였다. 기공의 형상과 크기, 기지상 내의 분포는 충전제의 원료크기나 량에 따라 크게 변화하였다. 원료의 양이 증가하면 기공의 크기도 작고 매우 안정된 기공형상을 유지하였으며 충전제의 입자크기가 클수록 발포가 용이함을 알 수 있었다. 기공의 조절은 고분자 용융액의 점도를 이용하여 변화시킬 수 있었으며 이는 가교반응정도를 조절하여 가능하였다. 발포 가열 전에 130°C에서 열처리 시

간을 오래할수록 기공의 크기도 작아지고 기공간의 벽두께도 증가하였다. 발포과정에서의 승온속도를 1°C/min로 하면 밀도 0.6 g/cm³, 기공률 72%, 압축강도 4.3 MPa의 세라믹 다공질체를 얻을 수 있었으며, 승온속도를 5°C/min로 빨리하면 밀도 0.3 g/cm³, 기공률 87%, 압축강도 1.8 MPa의 세라믹 다공질체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 사업의 차세대 소재성형 기술개발 사업단으로부터 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P. Sepulveda, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **76** 61-5 (1997).
2. J. Saggio-Woyansky, C. E. Scott, and W. P. Minnear, "Processing of Porous Ceramics," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **71** 1674-82 (1992).
3. G. Jackson and W. Meredith, "Inorganic Foams," *US Patent 4,547,469* (1985).
4. T. Fitzgerald and A. Mortensen, "Processing of Microcellular SiC Foams. Part I: Curing Kinetics of Polycarbosilane in Air," *J. Mater. Sci.*, **30** 1025-32 (1995).
5. T. J. Fitzgerald, V. J. Michaud, and A. Mortensen, "Processing of Microcellular SiC Foams, Part II: Ceramic Foam Formation," *J. Mater. Sci.*, **30** 107-1045 (1995).
6. R. W. Rice, "Ceramics from Polymer Pyrolysis," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **62** [8] 889-92 (1983).
7. K. J. Wynne, "Ceramics via Polymer Pyrolysis," *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **14** 297-334 (1984).
8. M. Peukert, T. Vaahs, and M. Brueck, "Ceramics from Organometallic Polymer," *Adv. Mat.*, 2398-404 (1990).
9. P. Colombo and M. Griffoni, "Silicon Oxycarbide Foams from a Silicone Pre-ceramic Polymer and Polyurethane," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **13** 195-99 (1998).
10. T. Gambaryan-Roisman, M. Scheffler, P. Buhler, and P. Greil, "Processing of Ceramic Foam by Pyrolysis of Filler Containing Phenylmethyl Polysiloxane Precursor," *Ceram. Trans.*, **108** 121-30 (2000).
11. T. Gambaryan-Roisman, M. Scheffler, T. Takahashi, P. Buhler, and P. Greil, "Formation and Properties of Poly(siloxane) Derived Ceramic foam," pp. 247-51 in *Euro-mat 99, Vol. 12, Ceramics Processing, Reliability, Tribology and Wear*. Edited by G. Muller, DGM, Frankfurt, 2000.