미세 다공질 광물과 아미드계 분해제의 적용을 통한 건축자재의 습도 조절과 폼알데히드 분해 성능 특성 평가

Micro Porous Clay Mineral Absorption / Desorption Moisture-Proof Performance of The Atmospheric Humidity and Decomposing The Polyamide Adsorption Performance Characterization of Formaldehyde

이제철* · 김윤환** · 윤승희***

Lee, Che Cheol* · Kim, Yun Hwan** · Yun, Seng Hee***

* Corresponding author; Senior Researcher, KUMHO PETROCHEMICAL R&BD, South Korea (lambrant@kkpc.com)

** Principal Research Engineer; KUMHO PETROCHEMICAL R&BD, South Korea

*** Researcher Fellow, KUMHO PETROCHEMICAL R&BD, South Korea

ABSTRACT

The recent rising living standards, environment-friendly, well-being and health aspects of life in the basic gratification, as well as the desire for a pleasant environment emotionally environmentally friendly way of external space or industrial interest in the indoor environment, the manifestation. In particular, the biggest problem of the indoor environment has been emerged as a Sick House Syndrome indoor space that is provided to the building materials, and the impact on the domestic and the indoor environment, and clean the house in a health standards are specified as laws. The performance rating and the various materials to create environmentally-friendly standards for building materials. The more detail, Porous clay material, toxic substances released by applying the high humidity and the water itself, and to absorb the moisture, if the emissions, without a separate device, to maintain a comfortable indoor environment and at the same time, one of the causes of Sick House Syndrome breaking down harmful substances to absorb a comfortable indoor environment to maintain an environmentally-friendly building interior material studies. It is aimed at the development to multi-functional high performance eco-friendly construction materials, rather than through one feature performance, identify key features for national and international eco-friendly building materials can exert Water Vapour Adsorption raw, decomposed materials for the application and selection.

© 2014 KIEAE Journal

KEYWORD

친환경,
흡착,
분해,
흡방습,
폼알데히드,
건자재

Eco-friendly,
Water Vapour Adsorption,
Desorption,
HCHO,
Building materials

ACCEPTANCE INFO

Received May 3, 2014

Final revision received June 23, 2014

Accepted June 20, 2014

1. 서론

건축물의 실내 환경은 건축 건물이 늘고 실내의 각종 건축자재 등에서 방출되는 유해물질 등으로 인하여 거주자의 인체에 많은 영향을 주고 있다. 또한, 최근에는 지구 온난화, 건축물의 고단열, 고기밀화로 인해 실내 공기의 환기 부족으로 등의 문제로 사람의 인체에 질병을 유발하게 되는 피해가 가속화 되고 있다. 그러나 현재까지도 이러한 문제점을 인식하지 못하고 지내 왔으며 또한 검증되지 않은 친환경 고기능성 건축자재들의 무분별한 난립과 사용으로 인하여 인체의 피해는 더욱더 증가되었다[1,2,4].

반면 주요 선진국에서는 이미 오래전부터 실내의 건축자재 및 실내의 오염물질이 거주자에 미치는 영향을 연구하였으며, 또한 각종 자재에서 방출되는 오염물질에 대한 규정 및 규제를 하고 있다 [4~6]. 최근에는 국내에서도 새집증후군을 저감하기 위한 방안으로 건축자재에서 방출되는 유기화합물 및 폼알데히드 등의 방산량이 적

은 친환경 건축자재의 적용을 우선적으로 고려하고 있고, 또한 단순히 건축자재에서의 오염물질 저방출 측면 뿐만 아니라, 실내의 습도를 적절하게 조절할 수 있는 흡·방습 성능이나 유해화학물질을 흡착, 분해하는 기능성 건축자재의 개발 및 성능 기준을 적용하고 있다[1].

본 연구에서는 국내·외 친환경 건축자재에 대한 성능 분석 및 평가를 통해 성능을 검증하였으며, Amide계 흡착제를 이용하여 실내 공기 중에 인체에 가장 영향을 많이 주는 폼알데히드에 대한 흡착·분해 성능 보유 및 미세 다공질 점토 광물을 통해 실내 습도를 조절할 수 있는 기능성 원료 및 기능성 물질에 대한 성능 평가를 통해 폼알데히드 저감 성능을 확인하였다.

2. 개요 및 배경 이론

2.1. 대기 중 수분의 흡습·방습 메커니즘

주거형태가 고밀화로 되어가면서 실내의 욕실, 조리기구 등에서 발생하는 습기가 실내에 영향을 미친다. 사람이 쾌적하게 느끼는 상

Fig. 1. Schematic diagram for moisture absorption characteristics

Fig. 2. Clay minerals in the micropores of the progress of the saturation of the water

대습도는 40~70%정도이며, 건조 시에는 바이러스의 활동과 피부, 호흡기에 영향을 준다[1~6]. 실내의 대기 중 습도를 조절할 수 있는 흡습·방습의 원리는 건축자재의 미세 기공을 통하여 고습 시 수분을 흡습하였다가 건조 시 수분을 방출하여 실내의 습도를 일정하게 유지시켜주는 비교적 간단한 원리로 작용하며, Fig. 1)과 같이 설명할 수 있다.

보다 자세한 흡습·방습 메커니즘은 미세기공이 많은 점토 및 광물의 표면에서 대기 중의 분자나 원자들은 물리흡착으로 표면과 흡착질 사이에 van der Waals Force가 상호 작용된다. 이 상호 작용은 장거리지만 약하며, 분자가 물리 흡착될 때 내놓는 에너지는 응축 엔탈피와 같은 크기 정도이다. 이 에너지는 격자의 진동 에너지로 흡수된 다음 열로서 발산되며 울퉁불퉁한 표면 위로 튀던 분자는 그 운동 에너지를 잃고 표면에 들러붙게 된다[7~9]. 물리 흡착에서 나오는 열은 열용량을 미리 측정할 시료의 온도 상승을 측정해서 구할 수 있는데 대체적으로 약 -20KJmol^{-1} 의 엔탈피 변화가 나타난다. 이 정도의 에너지로는 결합을 끊을 수가 없으며 따라서 물리흡착에서는 분자가 그 정체를 그대로 유지한다. 즉, 흡·방습 물질의 표면의 비표면적(B.E.T)²⁾이 큰 물질일수록 경계면에서 흡착, 탈착 반응이 보다 크게 일어나는 것을 Fig. 2)와 같이 알 수 있다[5~6].

비표면적(B.E.T)이 큰 물질의 경계면에서의 농도가 증가하면 대기 중의 수분이 미세기공으로 유입되어 흡습반응이 일어나고, 경계면의 농도가 낮으면 방습반응이 일어난다. 본 연구에서는 미세기공의 역할을 하기 위해 Macropore ($>50\text{nm}$), Micropore ($<2\text{nm}$), Mesopore 구조를 가진 물질을 적절하게 적용하여 최적 성능이 발휘될 수 있도록 최적 원료의 크기를 선정하여 적용하였다.

2.2. 대기 중 폼알데히드 흡착·분해 메커니즘

대기 중의 유해물질 중의 폼알데히드는 인체의 신경계에 가장 많은 영향을 주는 유해물질로서 흡착·분해 메커니즘은 비표면(B.E.T)

이 큰 물질의 미세기공에 유해물질이 도달하게 되면 미세기공 사이로 유해물질 확산되어 내부로 유입되어 Fig. 3)과 같이 흡착되어진다.

Fig. 3. Micropores of clay minerals in the physical adsorption of HCHO

실내공기 중의 폼알데히드는 반응식 (1)과 같이 공기 중의 수분과 반응하여 수화형태 $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ 로 존재하게 되고 반응식 (2)과 같이 산화 과정을 거쳐 이산화탄소(CO_2)로 분해된다[10].

3. 실험계획 및 방법

3.1. 실험계획

본 연구는 흡습, 방습을 일으키는 점토광물과 폼알데히드 분해물질로 실험 인자를 설정하였으며, 배합 함량은 0.1~5wt% 범위에서 실험을 진행하였으며, 실험항목으로는 비표면적, 수분 흡습·방습량, 폼알데히드 감소량의 3수준으로 실험을 검토하였다. 실험계획과 실험배합은 Table. 1에 준하여 실시하였다.

Table 1. Test plan

Factor	Levels	
I	Clay(Active, Acid), Fly ash, Diatomite	4
II	Zeolite, Polyamide decomposition, Clay(Active, Acid)	4
III	Polyamide decomposition + Active clay	4
Contents(wt%)	0.1~5.0	4
Test items	BET, Moisture, HCHO reduction	3

3.2. 실험재료

본 실험에 사용된 조습용 재료로는 활성백토, 황산암모늄, 제오라이트, 산성백토, 활성백토를 사용하였으며, 폼알데히드 분해제인 수용성 유기 아미드계 수지는 고형분 23~26%, pH 7인 원료를 사용하였다[8].

3.3. 실험방법

본 연구의 연구 방법 및 진행은 기존 국내·외 친환경 기능성 건축 내외장재에 대한 성능 평가 및 분석 진행을 통하여, 청정건강 주택 건설기준⁵⁾의 친환경 건축자재 관리기준인 ISO 24353⁶⁾의 흡·방

1) www.daiken.co.jp

2) BET(Brunauer, Emmett & Teller) : Pore의 비표면적 크기 측정

3) 전종기, "질소 흡탈착법을 이용한 제올라이트 특성 분석", 공주대학교

4) LG하우시스, 습타일 소재자료

습 건자재의 성능평가와 ISO 16000-23, 24⁷⁾ 흡착 건자재의 성능평가를 통해 친환경 건축내장재 성능 평가를 진행하였다[1~4]. 흡습·방습 시험 장치는 Fig. 4와 같이 전자저울, 항온 항습조, 온도측정기, 습도측정기 및 온습도 조절장치로 구성된다[6].

흡·방습 시험조건 및 기준은 Fig. 5과 같이 양생조건, 흡습과정과 방습과정을 통해서 성능을 측정한다.

세부적인 시험규격 및 방법은 전자저울을 항온 항습조의 바깥쪽으로 설치하도록 한 것은 ISO/DIS 24353의 심의에서 습기가 전자저울의 측정 정도에 영향을 준다는 지적이 고려되어 전자저울을 항온항습조 안에 설치하는 것이 작업효율을 높일 수 있다는 점을 고려한 것이다. 전자저울의 습기영향 정도를 파악한 상태라면 전자저울을 항온항습조 안에 설치하여도 무방하다. 시험체는 흡방습면 외면에는 알루미늄호일 등으로 감싼다. 시험체의 설정조건은 양생시의 온도를 $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 하였다. 양생시의 습도는 양생시의 습도조건에서 시험편의 중량차가 24시간 동안 0.01%이하가 될 때까지 양생한다. 양생시의 상대습도는 각 습도조건에 대하여 $\pm 2\%$ 로 제어하여 측정하며, 항온조에서 습도 변화에 대한 결과를 통해 시험을 진행한다. 또한, 건축자재의 흡착성능 측정방법도 이러한 건축자재 시험방법을 근간으로 하고 있으며, 세부 실험 장비 및 모식도는 Fig. 6과 같다[1.6.10].

폼알데하이드의 저감성능은 저감량과 저감효과의 지속성능을 측정하는 것에 따라 평가된다. 저감량의 평가는 소형챔버에서 배출된 공

기의 저감량을 측정하고 초기성능의 1/2이 될 때까지 측정한다. 저감효과의 지속성능 측정은 물리적 흡착인 경우, 튜브에 시료를 분쇄하여 충전 한 후 폼알데하이드를 공급시켜 파과점을 측정하여 효과의 지속성을 측정한다. 화학적 흡착인 경우는 물리적 흡착인 경우의 시험방법으로 지속성능을 측정하거나, 샘플의 화학물질과 폼알데하이드의 반응식에서 효과지속성능을 산정한다. 시험조건은 온도 ($28 \pm 1^\circ\text{C}$), 습도 ($50 \pm 5\%$), 환기횟수 (0.5 ± 0.05)회/h, 시료부하 $2.2\text{ m}^3/\text{m}^3$ 시험조건에서 측정한다[11~12].

4. 실험 결과

4.1. 국내·외 친환경 건축자재 성능 평가

본 연구에서는 현재 국내·외에서 가장 많이 사용되고 있는 친환경 기능성 내장재 중에 형태는 판상(보드) 마감재 형상으로 천장 마감재, 벽 마감재, 타일 마감재 등의 내장재에 대한 흡습/방습 성능과 유해물질 분해 성능 평가를 진행하였다. 시험방법 및 기준은 청정건강주택 건설기준에 의해 평가를 진행하였으며, 평가 결과는 Table. 2와 같이 측정되었다.

국내·외 친환경 고기능성 건축내장재의 친환경 성능은 청정건강주택 건설기준에서 흡습/방습 성능기준($50\text{g}/\text{m}^2$ 이상)과, 흡착, 분해 성능기준(60% 이상)[11], 두 기준을 모두 만족하는 제품이 없는 것으로 측정되었다.

Table 2. The functionality of the domestic and foreign construction interior (ceiling) performance evaluation

Division	A	B	C	D
Absorption (g/m^2)	99	18	74	75
Desorption (g/m^2)	86	12	55	68
Decomposition(%)	37	13	92	38

Fig. 4. Moisture absorption moisture measurement equipment

Fig. 5. Moisture absorption moisture measurement and test conditions

Fig. 6. HCHO adsorption measurement equipment

- 5) 1,000세대 이상 신축건물 및 리모델링 건축물에 적용
- 6) 흡방습 건축자재의 성능 평가
- 7) 흡착 건축자재 및 보양재의 성능 평가

4.2. 원료 평가 및 기초 실험

국내·외 친환경 건축내장재에 대하여 성분 분석결과 흡·방습에 영향을 주는 주원료 분석을 진행한 결과 주요 원료는 Fig. 7과 같이 미세기공을 가진 알로펜 성분의 미세다공질 점토광물로 구성되어 있다. 흡습·방습 성능을 위해 주요 원료 선정을 진행하였다[1].

주요 원료의 성분 및 종류로는 화산재나 화산암 등의 열수 작용에 의해 변성된 광물로서 결정상은 Montmorillonite, Clinoptilolite,

Fig. 7. The functionality of the domestic and foreign construction interior (ceiling) analysis (SEM / XRD-ICP)

Anorthite로서 천연광물에 비해 비표면적(B.E.T)에 대한 분석을 진행하였으며, Table. 3과 같이 측정결과 활성백토가 비표면(B.E.T)이 가장 크며 흡습/방습 성능이 가장 우수한 다공질 광물로 측정되었다. 결론으로 점토광물의 표면에 개기공이 많이 존재할수록 수분의 흡습, 방습효과가 큰 것을 알 수 있다[2].

Table 3. Clay mineral has a specific surface area (BET) measurement of moisture absorption and moisture, moisture measurement result

Division	Active clay	Diatomite	J. Diatomite	Fly ash	Acid clay
B.E.T(m ² /g)	253	172	122	132	159
Absorption (g/m ²)	68	55	40	48	50
Desorption (g/m ²)	55	48	32	40	45

본 연구에서는 대기중의 수분 흡습 성능의 발휘를 위하여 미세 기공 점토광물과 폼알데히드의 흡착 및 분해성능에 대한 실험을 진행하였으며, 그 결과 Table 4.의 측정결과 활성백토가 유해물질 분해성능이 가장 우수하였다.

Table 4. Clay minerals according to the kind of the measurement result a reduction HCHO (ppm)

Division	Blank	Active clay	Diatomite	J. Diatomite	Fly ash	Acid clay
0hr	16	16	16	16	16	16
2hr	11	7	7	9	9	8
4hr	7	4	4	6	5	6
6hr	6	2	3	4	4	4

아미드계 분해제의 유해물질 분해 성능에 대한 평가 및 검증 결과 기존 미세다공질의 점토광물보다 유해물질 흡착 및 분해가 빠르며 효과도 우수한 것으로 Table. 5에서와 같이 측정되었다.

Table 5. Amide-based clay minerals and decomposing reduced through the application performance measurements HCHO (ppm)

Division	Blank	Carbon	Amid Ammonium sulfate	Zeolite	Active clay	Amide
0Min	81	81	81	81	81	81
30Min	78	29	22	13	13	10
60Min	75	24	16	7	8	6
90Min	72	22	14	5	6	4
120Min	70	21	12	4	5	3

4.3. 실험 결과

기초 실험 및 원료 선정 평가를 통해 선정된 미세다공질 점토광물과 흡착/분해제의 함량을 동시 적용하여 최적 성능 발휘에 대한 성능 평가를 진행하였다. 흡착/분해제의 함량은 1~3% 범위에서 함량을 변경하였으며, 미세다공질 점토광물은 1~5% 범위에서 함량 변경 실험을 진행하였다. 함량 조절 실험결과는 Table. 6과 같다.

Fig. 8. Reduction of the raw materials due to the adsorption type/ isassembly results (%)

Table 6. Clay mineral absorption and decomposing Amide-based reduction of the recipe measurements according to HCHO (ppm)

Division	Polyamide decomposition (3%)	Polyamide decomposition (2%)	Polyamide decomposition (1%)	Polyamide decomposition (1%)
	Clay(5%)	Clay(3%)	Clay(5%)	Clay(1%)
0hr	100%	100%	100%	100%
1hr	27.8%	38.4%	38.9%	55.6%
2hr	3.9%	11.8%	13.8%	23.5%
3hr	0%	12.5%	12.55%	11.2%
4hr	0%	6.7%	6.7%	6.7%

흡착/분해제와 다공질 점토광물을 적용한 처방 결과 흡착/분해제의 함량은 1% 범위에서도 효과가 큰 것으로 시험결과 알 수 있었으며, 다공질 점토광물의 함량은 1~3% 함량 범위에서 흡착/분해성능이 우수함을 Table. 7에서 알 수 있었다.

Table 7. HCHO raw material according to the type of adsorption / decomposition Reduction Results(%)

Division	Polyamide decomposition (5%)	Polyamide decomposition (2%)
	Clay(1%)	Clay(3%)
0Min	100%	100%
30Min	29%	14%
60Min	19%	4%
90Min	9%	0%

Fig. 9. HCHO absorption material applied to the optimal result(%)

Fig. 10. HCHO absorption material applied to the optimal result(%)

4.4. 최적 성능 실험 결과

기초실험 및 최적 조합을 통하여 최적 배합비인 Amide계 분해제 2%와 활성백토 3% 배합을 통하여 타일 내장재를 제작하여 청정건강주택 건설기준 시험기준으로 측정결과 Table. 8과 같이 포름알데히드 저감 성능이 우수한 것을 확인하였다.

Table 8. The measurement result a reduction HCHO (%)

Division	Blank(%)	Result(%)
1Day	100	26
2Day	100	27.7
5Day	100	24.8
7Day	100	34.4

또한, 흡습 방습 실험결과 Table. 9와 같이 청정건강주택건설기준보다 우수한 성능을 확보하였다.

Table 9. Absorption & Desorption results(g/m²)

Division	Absorption(g/m ²)	Desorption(g/m ²)
Test result	78.9	51.7

5. 결 론

쾌적한 실내 환경을 조성하고자 현재 판매되고 있는 친환경 건축내장재에 대한 성능 평가와 분석을 실시하였고, 기존의 친환경 기능성 건축내장재는 점토광물 적용을 통해 물리적 흡습/방습능을 구현한 제품보다 본 연구에서 미세다공질 점토광물과 Amid계 분해제 적용을 통하여 포름알데히드 흡착/분해와 실내 습도를 조절하는 건축 내장재인 타일류 및 천장재에 적용 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 국내의 기능성 친환경 건축 내장재 평가 및 관리기준으로 ISO 24353 <흡·방습 건자재의 성능평가>와 ISO 16000-23, 24 <흡착 건자재의 성능평가>을 통하여 국내·외 친환경 건축내장재에 대한 성능 평가를 진행하였다.

(2) 본 연구에서 흡습/방습을 위해 적용된 미세다공질 점토광물인 활성백토는 기존에 적용되던 알로펜, 제오라이트 등의 점토광물에 비해 비표면적(B.E.T)이 50~100%이상 넓어 대기 중의 수분을 흡습/방습 성능이 우수하여 천장재, 마감 내장재에 적용 시 우수한 특성을 발휘하였다.

(3) 기존의 연구 및 친환경 건축내장재와 넓은 비표면적에 의해

흡습/방습과 포름알데히드 흡착 성능을 발휘하고 흡착된 포름알데히드를 Amide계 분해제와 화학적 반응을 통해 반응하여 기존 제품에 비해 분해속도가 30%이상 빠르게 분해되며, 흡착/분해 성능은 20%이상 높게 측정되었다.

(4) 본 연구에서의 미세다공질 점토광물과 Amid계 분해제 함량 조절을 통해 타일 마감재에 적용 결과 흡습/방습 65.3g/m², 흡착/분해 65.6%로 청정건강주택 건설기준의 관리기준을 만족하였다.

본 연구에서 평가한 국내·외 친환경 기능성 건축내장재에 대한 성능 평가 결과 일부 건축내장재에서 청정건강주택 건설기준을 만족하지 못하고 있다. 향후 기초 실험 결과를 통해 건축내장재 적용을 통해 실내 공기질에 대한 장기 안정성 평가를 진행하고자 한다.

Acknowledgements

This paper is a technological innovation, Ministry of land, infrastructure and transport construction business skills development project (11 innovation F04) Part of the study of.

References

- [1] Kim Hea-Jeong, Song Hyoo-Dong, Kim Sun-Sook, Lee Yun-Gyu, A Study on the Water Vapour Adsorption/Desorption Property of Buildings Materials, Korean Institute of Architectural Sustainable Environment and Building Systems, 2009, pp.193~197
- [2] Hea-Jeong Kim, Kyoo-Dong Song, Yun-Gyu Lee, A Study on the Mock up Test for Reduction of HCHO Using the Functional Gypsum Board, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, 2008, pp.814 ~ 819
- [3] Kim Sun-Sook, Yeo Myoung-Souk, Kim Kwang-Woo, Numerical Analysis of the Indoor Air Quality and VOC Emission from Building Materials with the Temperature Variation, Journal of the architectural institute of Korea planning & design, Vol. 24, No.3, 2008, pp.233~241
- [4] Yu Hyung-Ku, Park Jin-Chul, Rhee Eon-Ku, A Study on the Emission Characteristic of Formaldehyde and TVOC from Indoor Finishing Materials, Journal of the architectural institute of Korea planning & design, Vol. 21, No.7, 2005, pp.141~149
- [5] Yoo Bok-Hee, Park Yong-Seung, The Effect of Indoor Air Pollution from VOCs and Formaldehyde Emitted Building Materials on Indoor Air, Journal of the architectural institute of Korea planning & design, Vol. 22, No.8, 2006, pp.233~241
- [6] Kim Hoon, Tanabe Shin-ichi, Ariga Takao, Mochida Keigo, Performance Test Method for Evaluating the Reduction of Formaldehyde Concentration by Sorptive Building Materials with 20L Small Chamber System - Performance Test of Sorptive Materials For Formaldehyde, Journal of the architectural institute of Korea planning & design, Vol. 2009-10, 2009, pp.697~701
- [8] Yun-Gyu Lee, A Study on the Sorptive Performance Test of VOCs and HCHO for Building Materials using Small Chamber Systems, The Journal of Odor and Indoor Environment, Vol. 5, No.3, 2008, pp.185 ~ 195
- [9] Yun-Deok Kim, Yun-Gyu Lee, A Study on the Emission Characteristics of Gaseous Organic Contaminants from Building Materials and Newly Constructed Apartments, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 18, No.7, 2006, pp.563 ~ 570
- [10] Jo Wan-Je, Sohn Jang-Yeul, Variations of Indoor Air Quality by Application of Environmentally Friendly and Absorbent Materials, Journal of the architectural institute of Korea planning & design, Vol. 24, No.4, 2008, pp.227 ~ 234
- [11] The Ministry of the environment, The Ministry of the environment indoor air quality engineering test methods 2008, pp.63 ~ 87
- [12] The Ministry of the environment, Building materials pollutant emission test methods, 2007, pp.5 ~ 27