무기질 충전재와 폴리우레탄을 활용한 유·무기 복합 단열소재의 특성 평가

이종규[†] · 소정섭 · 노현경
한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

Evaluation of Organic-Inorganic Hybrid Insulation Material Using Inorganic Filler and Polyurethane

Jong-Kyu Lee[†], Jung-Sub Soh and Hyun-Kyung Noh

Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech. Seoul 153-801, Korea

(2012년 10월 14일 접수 : 2012년 10월 23일 최종수정 : 2012년 10월 24일 채택)

Abstract Recently, inorganic-organic hybrid materials have attracted much attention not only for their excellent thermal conductivity but also for their flame retardant properties. In this study, the properties of organic-inorganic hybrid insulating materials using inorganic fillers and polyurethane foam with different foaming conditions have been investigated. The addition of 1.5 wt% water to polyurethane as foaming agent shows the best foaming properties. The pore size was decreased in the foaming body with increasing of the CaCO_3 addition. The apparent density and thermal conductivity were increased by increasing the CaCO_3 addition. With an increasing amount of CaCO_3 powder, the flame retardant property is improved, but the properties of thermal conductivity and apparent density tend to decrease. When the addition of fine particles of CaCO_3 , the apparent density and thermal conductivity were increased and, also, with the addition of coarse particles over $45\ \mu\text{m}$ in size, the apparent density and thermal conductivity were increased as well. In this study, the adding of CaCO_3 with average particle size of $27\ \mu\text{m}$ led to the lowest thermal conductivity and apparent density. After evaluation with different inorganic fillers, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ showed the highest thermal conductivity; on the other hand, CaCO_3 showed the lowest thermal conductivity.

Key words hybrid insulation, inorganic filler, thermal conductivity, foaming condition, particle size.

1. 서 론

최근 에너지 효율의 극대화, 이산화탄소 감축 등 친환경 소재에 대한 관심이 높아지고 있으며,¹⁻³⁾ 이를 위해서는 건물분야에서는 친환경/에너지효율 극대화된 신개념의 단열소재 개발이 절실히 필요하다.⁴⁻⁶⁾ 기존 단열재 중 유기단열재의 경우 단열성능이 우수하고 시공성이 좋기 때문에 널리 사용되고 있으나 화재발생시 단열소재 자체가 연소하여 화재가 급속히 확대되는 등 내화성능 면에서 크게 취약하고, 특히 연소 시 발생되는 유독가스는 인체에 치명적으로 작용한다.⁷⁻⁹⁾ 반면에 무기단열재의 경우 유기단열재에 비해 화재에 강한 내화특성은 우수하나 상대적으로 중량이 무겁고 단열재 고유 기능인 단열성능이 떨어지는 단점이 있다.¹⁰⁻¹¹⁾ 또한 무기계 단열재인 그라스 울(glass wool)이나 락 울(rock wool) 등은 섬유상의 형태로 인해 제작 및 시공과정에서 분진이 발생되며

이에 대한 대응책으로 섬유 길이를 길게 하여 인체 침투에 대한 위험을 방지하고 있으나 전적으로 인체 유해성 논란에서 자유롭지 못한 실정이다. 현재 공동주택 등 건축물의 단열 성능 요건이 점점 더 강화되고 있는 실정이며 무기계 단열재의 경우 상대적으로 단열성이 취약하여 유기단열재 보다 중량이 더 무거움에도 불구하고 단열재의 두께가 더 두꺼워져야 하는 치명적인 문제점을 안고 있다.

따라서 유기계 및 무기계 단열재 각각의 문제점을 해결하기 위해 다양한 노력이 시도되고 있으며, 유기 단열소재의 난연화 기술과 무기단열소재의 단열성능 향상 및 경량성 확보를 위한 연구가 진행 중에 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 또한 최근 유·무기 복합화를 통한 초경량, 난연성을 가지는 유·무기 복합 단열소재의 개발에 관심이 집중되고 있다.

본 연구에서는 대표적인 유기단열소재인 우레탄(urethane) 소재에 무기질 충전재로 CaCO_3 를 중심으로 하는 무기물질을 사용하여 복합 발포 시켰을 때의 열전도도 등의 특성을 평가하였다.

[†]Corresponding author
E-Mail : ljk25@kicet.re.kr (J. -K. Lee)

2. 실험 방법

2.1 출발원료

유·무기 복합단열소재의 유기 바인더 물질로 S사의 OH기의 활성수소를 가지는 폴리올(polyol, 상품명: TF-400)과 NCO라는 관능기를 가지는 이소시아네이트(isocyanate, 상품명: M-200)을 사용하여 반응시켜 우레탄(urethane) 결합을 시키는 고분자 화합물을 기본 물질로 사용하였다. 또한 유화제(상품명: B-8462) 및 촉매(DMCHA)(상품명: 33LV)를 소량으로 첨가하였다. 폴리우레탄(polyurethane) 반응의 발포제로서 물을 사용하였다. 무기질 충전재로는 다양한 입도분포를 가지는 CaCO_3 를 기본으로 사용하였으며 난연성 향상을 위하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 MgCO_3 를 사용하였다.

2.2 발포제 제조

유·무기 복합 발포체는 제조를 위하여 먼저 폴리올(polyol)에 반응촉진제, 유화제 및 발포제로 물을 일정한 비율로 첨가한 용액에 무기분체를 일정량 첨가하여 혼합한 후 이소시아네이트(isocyanate)를 마지막으로 첨가하여 균일하게 혼합한 후 금속 몰드에 일정량을 혼합조성 물을 주입시킨 후 상온에서 발포를 시켰다. 개략적인 유·무기 복합발포제 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.3 원료 배합 및 분석

폴리우레탄 반응의 기본물질인 폴리올(polyol)과 이소시아네이트(isocyanate)를 무게비로 1:1의 혼합물에 대해서 유화제(B-8462)와 촉매를(33LV)를 각각 1 wt% 첨가

Fig. 1. Experimental procedures of foaming process.

하였다. 위의 조성물에 발포제로 물의함량에 따른 발포 특성과 무기충진재 종류 및 충전량에 따른 특성평가를 하였다. 열전도율 측정은 평판 열류가압식으로 측정을 하였으며 시료의 크기는 $200 \times 200 \times 20$ mm의 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 발포제(water)함량에 따른 특성

폴리우레탄(polyurethane) 반응의 기본물질인 폴리올(polyol, TF-400)과 이소시아네이트(isocyanate, M-200)를 무게비로 1:1의 혼합물에 대해서 유화제(B-8462)와 촉매를(33LV)를 각각 1 wt% 첨가한 조성물 발포제인 물을 1.0~2.5 wt% 첨가하였을 경우의 비중변화를 Fig. 2에 나타내었다. 물의 함량이 적으면 발포가 불량하여 비중이 높게 나타났으며 물의 함량이 많을 경우 과다 발포로 기공형성이 불량하여 다시 비중이 증가하였다. 물의 함량이 1.5 wt% 첨가하였을 경우 발포형상도 좋았고 비중도 가장 낮았다. 향 후 실험에서 발포제인 물의 함량을 1.5 wt%로 하여 실험을 진행하였다.

3.2 CaCO_3 첨가량에 따른 특성

CaCO_3 첨가량에 따른 발포특성을 알아보기 위하여 평균입경 약 $6.1 \mu\text{m}$ 의 CaCO_3 를 폴리올(polyol)과 이소시아네이트(isocyanate)의 혼합물에 대해서 0~65 wt% 까지 첨가하였다. Fig. 3에 폴리올(polyol)과 이소시아네이트(isocyanate)를 기본으로 하는 조성물에 CaCO_3 를 무게비로 0%, 30%, 50%, 65% 첨가하였을 경우의 비중과 열전도율을 나타내었다. CaCO_3 를 첨가하지 않았을 때의 열전도율은 $0.025 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$ 로 나타났으나 CaCO_3 의 첨가량의 증가할수록 열전도율은 높아져 65 wt% CaCO_3 를 첨가하였을 경우 $0.035 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$ 로 나타나고 있다. 즉 CaCO_3

Fig. 2. Changes of apparent density with addition amount of water.

Fig. 3. Changes of thermal conductivity and apparent density with addition amount of CaCO₃.

의 첨가율이 증가를 하면 난연 성능 확보에는 도움이 될 수 있을 것으로 기대되나 열전도도는 조금 높아지는 현상을 보였다. 비중의 경우도 마찬가지로 CaCO₃를 첨가하지 않았을 경우 약 0.025 g/cm³ 이었으나 CaCO₃를 65 wt% 까지 첨가하였을 경우 0.95 g/cm³ 이상으로 증대됨을 알 수 있다.

Fig. 4에 CaCO₃ 첨가량에 따른 SEM 사진을 나타내었다. CaCO₃를 첨가하지 않았을 경우 200~300 μm의 폴리우레탄(polyurethane) 기공이 균일하게 분포하고 있음을 할 수 있다. CaCO₃의 첨가량이 증가를 할수록 기공 크기가 작아지고 있으며 첨가량이 65 wt% 로 증대하였을 경우 기공의 일부가 붕괴되어 있고 CaCO₃ 입자도 응집

Fig. 5. SEM photographs of foaming body with 50% CaCO₃ addition (A: CaCO₃).

되어 있는 현상을 볼 수 있었다.

Fig. 5에 CaCO₃를 50 wt% 첨가하였을 경우의 고배율의 SEM 사진을 나타내었다. 폴리우레탄의 기공계면과 내부에 CaCO₃ 입자가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

3.3 CaCO₃ 입도분포에 따른 특성

유·무기 복합 단열소재에서 첨가하는 무기분체의 입도분포 특성에 따라 발포특성, 비중 및 열전도율 등 특성이 달라질 것으로 생각되어진다. 상기의 폴리우레탄 반응의 기본물질인 폴리올(polyol, TF-400)과 이소시아네이트(isocyanate, M-200)를 무게비로 1:1의 혼합물에 대해서

Fig. 4. SEM photographs of foaming body with addition amount of CaCO₃ (a) NO added, (b) 30%, (c) 50% and (d) 65%.

유화제(B-8462)와 축매를(33LV)를 각각 1 wt% 첨가하고 발포제로 물을 1.5 wt% 첨가한 기본 조성에 대해서 무기 분체로 사용된 CaCO_3 의 입도분포를 다르게 하였을 경우 첨가량에 따른 비중변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 첨가한 CaCO_3 의 평균 입도는 각각 1.4 μm , 6.1 μm , 27 μm , 45 μm 이었다. CaCO_3 의 첨가량이 증가할수록 비중은 증가를 하고 있음을 알 수 있다. 또한 입자의 크기에 따라 최대 첨가량도 달라진다. 먼저 가장 미세한 1.4 μm 의 CaCO_3 를 첨가한 경우에는 비중이 가장 높게 나타났으며 첨가량도 50 wt% 이상 첨가하였을 경우 배합이 어려웠고 발포도 잘 이루어지지 않았다. 6.1 μm 의 평균 입경을 가지는 CaCO_3 를 첨가한 경우 최대 65 wt% 까지 첨가할 수 있었으며 이때의 비중은 0.095 g/cm^3 이었다. 27 μm 의 평균입경을 가지는 CaCO_3 를 첨가한 경우 폴리우레탄(polyurethane) 혼합물에 대해서 최대인 75 wt% 까지 첨가할 수 있었으며 발포형성도 양호하였으며 비중도

Fig. 6. Changes of apparent density with different particle size of CaCO_3 .

Fig. 7. Changes of thermal conductivity with different particle size of CaCO_3 .

가장 낮게 나타났다. 45 μm 의 평균입경을 가지는 CaCO_3 를 첨가한 경우에는 첨가량이 적은 30 wt%에서는 가장 낮은 비중 값을 보이고 있으나 첨가량이 증가할수록 비중이 급격히 증가하고 있으며 발포체의 기공형성도 불량하였다.

Fig. 7에 폴리우레탄(polyurethane)발포 혼합물에 무기 분체로 사용된 CaCO_3 의 입도분포를 달리 하였을 경우 첨가량에 따른 열전도율을 나타내었다. 입도크기가 가장 작은 시료에서는 적은 첨가량에도 열전도율 값이 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이것은 CaCO_3 의 비표면적과 관련 있다고 생각된다. 또한 평균입경이 45 μm 로 가장 큰 시료에서도 열전도율 값이 높게 나타났다. 이것은 Fig. 6의 비중이 높아짐과 관련 있으며 입도가 너무 크기 때문에 발포체의 기공형성이 불량하기 때문이라 생각된다. 본 실험에서는 평균입경이 27 μm 의 CaCO_3 를 첨가하였을 경우 가장 낮은 열전도율 값을 보여주고 있다.

3.4 무기분체 종류에 따른 특성

유·무기 복합 단열소재의 무기 필러의 종류에 따라 비중 및 열전도율 차이가 있을 것이라 예상된다. 또한 난연성능 향상을 위해서는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 첨가하는 것이 유리할 수도 있다. 본 연구에서는 입도크기가 비슷한 CaCO_3 (평균입경: 27 μm), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (평균입경: 25 μm), MgCO_3 (평균입경: 30 μm)의 3종류의 무기분체를 사용하였다.

Fig. 8에 폴리우레탄(polyurethane)발포 혼합물에 무기 분체로 CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 를 첨가하였을 경우의 유·무기 복합 발포체의 비중변화를 나타내었다. 분체의 함량이 증가할수록 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 기공 크기가 줄어들고 기공일부가 붕괴되고 입자가 응집되기 때문에 비중은 증가를 하게 된다. 본 실험에서는 CaCO_3 를 첨가하였을 경우 가장 낮은 비중 값을 보여주고 있으며 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 첨가하였을 경우 비중의 증가가 뚜렷

Fig. 8. Changes of apparent density with different inorganic filler.

Fig. 9. Changes of thermal conductivity with different inorganic filler.

하였다.

Fig. 9에 무기분체 종류에 따른 열전도율의 변화를 나타내었다. Fig. 8의 비중변화가 같은 경향을 보여주고 있으며, Mg(OH)₂를 첨가하였을 경우 열도율이 가장 높게 나타났으며 CaCO₃를 첨가하였을 경우 열전도율이 가장 낮게 나타났다.

4. 결 론

무기분체와 폴리우레탄(polyurethane)을 혼합한 유·무기 복합 단열소재에서 무기분체의 특성 및 첨가량에 대해서 발포특성 및 열전도율 특성 등을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폴리올(polyol)과 이소시아네이트(isocyanate)의 1:1 기본조성에 발포제로서 물을 1.5 wt% 첨가하였을 때 비중이 가장 낮게 나타났다.

2) CaCO₃의 첨가량이 증가할수록 발포체의 기공크기가 줄어들고 있으며 무기분체의 응집현상이 일어나 비

중과 열전도율이 증가하였다.

3) CaCO₃의 입도분포에 따라 최대 첨가량과 발포체 특성이 달라졌으며 27 μm의 CaCO₃를 첨가하였을 때 가장 많은 양을 첨가할 수 있었으며 비중과 열전도율도 가장 낮게 나타났다.

4) 무기분체의 종류에 따른 특성평가에서 Mg(OH)₂가 가장 높은 열전도율 값을 보였고 CaCO₃를 첨가하였을 경우 가장 낮은 열전도율 값을 보였다.

참 고 문 헌

1. L. Georges, C. Massart, G. Van Moeseke and A. De Herde, *Energ. Pol.*, **40**(1), 452 (2012).
2. J. Mlakar and J. Štrancar, *Energ. Build.*, **43**(6), 1443 (2011).
3. V. Badescu and M. D. Staicovici, *Energ. Build.*, **38**(2), 129 (2006).
4. J. -S. Kwon, C. H. Jang, H. Jung and T. -H. Song, *Int. J. Heat Mass Tran.*, **52**, 5525 (2009).
5. M. Jerman and R. erný, *Energ. Build.*, **53**(10), 39 (2012).
6. M. Alam, H. Singh and M. C. Limbachiya, *Appl. Energ.*, **88**(11), 3592 (2011).
7. A. M. Papadopoulos, *Energ. Build.*, **37**(1), 77 (2005).
8. A. A. Stec and T. R. Hull, *Energ. Build.*, **43**(2-3), 498 (2011).
9. H. -H. Liang and M. -C. Ho, *Construct. Build. Mater.*, **21**(6), 1254 (2007).
10. J. R. Correia, F. A. Branco and J. G. Ferreira, *Compos. Appl. Sci. Manuf.*, **41**(3), 441 (2010).
11. S. Panyakaew and S. Fotios, *Energ. Build.*, **43**(7), 1732 (2011).
12. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. -M. Lopez-Cuesta and Ph. Dubois, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **63**(3), 100 (2009).
13. R. Baetens, B. P. Jelle and A. Gustavsen, *Energ. Build.*, **43**(4), 761 (2011).
14. V. Vaou and D. Panias, *Miner. Eng.*, **23**(11), 1146 (2010).