

단열재용 폴리이소시아뉴레이트 에어로젤의 열전도도 특성 연구

이옥주, 이상준, 이진홍, 임재우* 유기풍*

포항공과대학교 화학공학과, 서강대학교 화학공학과

Characteristics of Thermal Conductivity of the Polyisocyanurate Aerogel for Insulator.

Ok-Joo Lee, Sang-Jun Woo, Kun-Hong Lee, Jae Woo Lim*, Ki-Pung Yoo*

Department of Chemical Engineering POSTECH,

Department of Chemical Engineering Sogang University*

1. 서론

CFC는 상온, 상압에서의 낮은 열전도도(0.0084W/mK)로 인하여 단열재의 충전 및 발포 기체로 널리 사용되고 있으나, 지구 온난화 및 오존층 파괴의 원인 중의 하나이므로 향후 그 사용이 금지될 예정이다. 이에 대체 물질의 개발과 병행하여 단열재의 새로운 패러다임으로 진공 패널이 제시되었다. 이론적으로는 고진공일수록 단열효과가 뛰어나지만, 고진공 패널은 유지비용이 매우 비싸서 상용화에는 어려움이 있다. 저진공 패널은 강도의 유지와 공기의 대류 방지를 위해 진공 패널 속에 다공성의 물질을 넣은 형태이다. 진공 패널에 닫힌 기공을 갖는 단열재를 넣는 경우 시간이 지남에 따라 셀 안의 기체가 확산되어 나와 진공 패널 내부의 압력이 높아져 열전도도가 상승하게 된다. 따라서 진공 패널에 열린 기공을 갖는 단열재를 넣은 vacuum open-cell insulation panel이 현재 가장 앞선 개념의 대체 단열재로 떠오르고 있다. 열린 기공을 갖는 저밀도의 단열재를 넣은 진공패널은 내부에 들어가는 단열재의 물성에 의하여 성능이 크게 좌우된다. 진공 패널에 들어가는 단열재의 물성 중 가장 중요한 것은 열전도도이다. 열린 기공을 갖는 물질에서 전체 열전도도는 기체 분자의 충돌에 의한 열전도도, 고체 골격을 통한 열전도도, 복사에 의한 열전도도, 그리고 대류에 의한 열전도도로 나눌 수 있다. 이 중 고체 골격을 통한 열전도도와 복사에 의한 열전도도는 압력의 변화에 대해 일정한 값을 가지며, 대류에 의한 열전도도는 특정 크기 이하의 기공을 지나는 다공성 물질에서는 무시할 수 있다.¹⁾ 마지막으로, 기체 분자의 충돌에 의한 열전도도는 압력에 대하여 S자 형태를 나타낸다고 알려져 있다.²⁾ 따라서 압력의 변화에 대한 전체 열전도도의 거동에 있어서 기체 분자의 충돌에 의한 열전도도가 가장 중요한 요소이다.

2. 이론

2.1 다공성 물질에서의 열전달

다공성 물질에서의 열전달은 크게 기체 분자들의 충돌에 의한 전달, 대류에 의한 전달, 고체 골격의 진동에 의한 전달 그리고 적외선 복사에 의한 전달로 나눌 수 있으며 전체 열전달은 각각의 값을 더하여 얻어진다.³⁾

$$k_{total} = k_g + k_c + k_s + k_r \quad (1)$$

여기서, k_{total} 은 다공성 물질에서의 전체 열전도도, k_g 는 기체 분자들의 충돌에 의한 열전도도, k_c 는 대류에 의한 열전도도, k_s 는 고체 골격을 통한 열전도도 그리고 k_r 는 적외선 복사에 의한 열전도도이다.

고체 골격을 통한 열전도는 고체 입자의 접촉에 의해 일어나는데 에어로젤의 경우 고체 골격이 프랙탈 구조를 이루고 있으며, 이로 인하여 열전도 경로를 이루는 고체 입자의 접촉이 나빠져서 열전도가 제한된다. 고체 골격에 의한 열전도도 k_s 는 다음과 같다.⁴⁾

$$k_s = k_{s,s} \frac{\rho v}{\rho_s v_s} \quad (2)$$

v 는 포논의 평균 속도[m/s] 그리고 ρ 는 겉보기 밀도[kg/m³]이고, $k_{s,s}$ 는 물질 고유의 열전도도 [W/mK], v_s 는 물질 고유의 포논의 평균 속도[m/s] ρ_s 는 물질 고유의 밀도[kg/m³]이다.

대부분의 유기 고분자들은 적외선 영역에서 적외선 복사를 잘 흡수한다. 따라서, 상온에서의 복사에 의한 열전도는 매우 작은 비중을 차지하게 되지만 고온의 경우 적외선 복사에 의한 열전도는 전체 열전도에 매우 큰 영향을 미치게 된다. 적외선 복사에 의한 열전도도 k_r 는 다음과 같다.⁵⁾

$$k_r = \frac{16}{3} \frac{\sigma n T^3}{\rho K_a / \rho_s} \quad (3)$$

여기서, σ 는 스테판-볼츠만 상수(5.67x10⁻⁸ W/m²K⁴), T 는 온도[K], K_a 는 흡광 계수, ρ 는 시편의 겉보기밀도(g/cm³), ρ_s 는 시편의 고유 밀도(g/cm³), n 은 굴절율(~1)이다.

다공성 물질에서 기체 분자들의 충돌에 의한 열전도는 기체의 자유 이동 경로(l_{mp})와 기공의 크기

(l_{cl})에 의해 좌우되며 누센 수(Knudsen number, Kn)는 자유 이동경로와 기공 크기의 비로 정의된다.

$$Kn = \frac{l_{mf}}{l_{cl}} \quad (4)$$

에어로젤의 경우, $Kn \gg 1$ 이므로 l_{cl} 즉, 평균 기공 크기가 기체 분자들의 충돌에 의한 열전도에 중요한 요소이며 동시에 에어로젤 제조에 있어서 고려해야 할 인자이다. 식으로 정립된 k_g 는 다음과 같다.⁶⁾

$$k_g = \frac{k_g^0}{1 + \alpha Kn} \quad (5)$$

여기서, α 는 시편에 따라 달라지는 상수이다. 기체 분자의 자유이동경로 l_{mf} 은 다음과 같다.

$$l_{mf} = \frac{1}{\frac{0.25S\rho}{\Pi} + \frac{\sqrt{2}\pi d_g^2 p}{k_b T}} \quad (6)$$

여기서, S 는 표면적[m²/kg], ρ 는 압력[atm], k_b 는 볼츠만 상수, T 는 온도[K], d_g 는 기체 분자의 지름[m], ρ 는 겉보기 밀도[kg/m³], Π 는 기공률이다.

대류에 의한 열전도도 k_c 는 1기압 이하에서 1mm이하의 기공을 갖는 다공성 물질의 전체 열전도도에 거의 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다.

2.2 열전도도 측정 방법

열전도도의 측정은 소요되는 시간과 측정 가능한 온도 및 열전도도의 범위를 고려하여 전이열전법(Transient hot-wire method)을 사용하였다.⁸⁾ 시편에 열선을 묻은 후 열선에 일정량의 열량이 공급되어 열이 발생될 때 열선으로부터 시편의 바깥쪽으로 전달되는 열량을 고려하여 시간에 대한 열선의 온도를 측정한다.

$$k = \frac{Q \ln(t_2/t_1)}{4\pi(T_2 - T_1)} \quad (7)$$

여기서, k 는 열전도도 (W/mK), Q '는 열선의 단위 길이당 power input (W/m), t_1/t_2 는 측정시간(sec), T_1/T_2 는 시간 t_1/t_2 에서의 측정온도(K)이다.

2.3 폴리이소시아뉴레이트 에어로젤 (PolyIsocyanurate Aerogel)^{9),10)}

단열재로 흔히 쓰이는 고분자인 PU, PIR, PS등을 비교하면 [표 1]과 같다. [표 1]에 의하면 같은 밀도에 대해서 PIR의 열전도도가 가장 낮다. 또한 PU는 100-130°C에서 변성이 일어나는 반면에 PIR은 350-500°C까지 안정된 열적 저항력을 보인다. 이는 네트웍결함으로 만들어진 PIR의 링에 수소원자가 없기 때문이다. 폴리이소시아뉴레이트는 이소시아네이트의 삼합체화에 의하여 합성하며 이소시아뉴레이트 링을 포함한다.

3. 실험

3.1 열전도도 측정 장치 제작

열전도도를 측정하는 부분은 Kyoto electronics사의 TCM-101을 구입하였다. TCM-101은 3% 이내의 재현성으로, 100~180 °C사이에서 0.0116 ~ 0.1163 W/mK의 열전도도를 측정할 수 있다. TCM-101은 needle probe type으로 액체나 기체의 열전도도의 측정뿐 아니라, 강도가 약한 단열재와 같은 고체물질의 경우에도 probe를 담지하여 측정을 할 수 있다. probe의 반지름은 0.4 mm 이고 재질은 SUS로 이루어져있고, probe안에는 constantan재질의 열선이 있다. 측정은 20~40초 사이에 이루어지며, 지름이 20mm이고 높이가 80mm인 원통형의 작은 시편으로도 열전도도의 측정이 가능하다.

시편에 probe를 담지한 후, probe의 온도가 안정화되면 40초간 열선을 발열시킨다. 열선의 저항의 변화를 측정하여 온도로 전환시킨다. 그리고 아래의 식을 계산하여 열전도도를 구한다.

$$k = 2.303 \frac{I^2 R \ln(t_2/t_1)}{4\pi(T_2 - T_1)} \quad (8)$$

여기서, k 는 열전도도 (W/mK), I 는 열선에 가해지는 전류(A), R 는 열선의 전기저항(Ω), t_1/t_2 는 측정시간(sec, $t_1=20$ sec, $t_2=40$ sec), T_1/T_2 는 시간 t_1/t_2 에서의 측정온도(K)이다.

또한, 다양한 압력 조건에서 열전도도를 측정하기 위하여 측정용기를 제작하였다. 측정 용기의

개요는 [그림 1]과 같다. 측정용기는 진공부터 상압까지 조업이 가능하도록 설계하였고, 재질은 stainless steel로 제작하였다.

3.2 PIR 에어로젤의 합성¹¹⁾

용매로 디클로로메탄을 사용하였고 이소시아네이트로는 Polymeric MDI ((4,4'-Methylene diphenyl diisocyanate), ICI Co.) 촉매로는 Dabco TMR (N-(2-hydroxypropyl)-N-trimethylammonium 2-ethylhexanoate), Airproducts Co.)를 사용하였다. 용매에 최종 밀도를 고려하여 일정 고체분율(% solid; 2, 3, 4)에 따라 PMDI를 균일하게 녹인 후 촉매비(CR(Catalyst Ratio); 30, 50)에 따라 촉매를 일정량 넣고 교반한 후 적당한 숙성 온도(CT(Cure Temperature); 25°C, 50°C, 80°C)에서 젤화 반응 및 숙성시켰다. 젤화 반응 후 숙성이 끝나면 이산화탄소를 이용한 초임계 건조를 해 주었다. 젤을 고압 반응기에 넣고 액체 이산화탄소를 흘려 주어 젤의 기공에 차 있는 디클로로메탄을 액체 이산화탄소로 치환하였다. 치환이 끝났음을 확인한 후 반응기의 온도를 높여 이산화탄소를 초임계 상태로 만든 후 감압하여 초임계 건조하였다.

$$\text{촉매비 } CR(\text{CatalystRatio}) = \frac{\text{Isocyanate의 무게}}{\text{촉매의 무게}} \quad (9)$$

3.3 열전도도 측정

TCM-101과 측정 용기 및 주변 기기를 이용하여 측정하였다. 측정 용기 안에 probe를 담지한 시편을 넣고 측정 용기를 닫고 밀폐한 후 진공 펌프와 수동 밸브를 이용하여 측정 하고자 하는 압력을 일정하게 유지시켰다. Probe 온도가 안정화 되면 열전도도를 측정하였다. 측정 용기의 압력을 조금씩 높여가며 반복 측정하였다.

3.4 미세 구조 및 밀도 측정

진공패널에 들어갈 단열재의 기공표면적, 기공부피, 평균기공크기 등은 질소흡착법 (ASAP2010, Micromeritics Co.)을 이용하여 BJH 방법으로 분석하였다. 미세 구조의 형태를 보기 위하여 SEM(S-4200, Hitachi Co.)을 찍었다. 겉보기 밀도는 질량과 부피를 측정하여 계산하였다. 시편의 형태로 말미암아 부피의 측정이 불가능한 경우에는 Mercury Porosimetry로 겉보기 밀도를 측정하였다. 시편의 물성은 [표 2]에 정리하였다.

4. 결과 및 토의

측정된 전체 열전도도(k_{total})를 기체 분자의 충돌에 의한 열전도도(k_g), 고체 골격을 통한 열전도도(k_s) 그리고 복사에 의한 열전도도(k_r)로 나누어 비교하였다. 대류에 의한 열의 전도는 관찰되지 않으므로 무시하였다. 고체 골격을 통한 열전도도와 복사에 의한 열전도도는 식 (2)와 (3)에서 보듯이 압력의 변화와 무관하다. 따라서 압력에 대하여 전체 열전도도가 변하는 것은 기체 분자의 충돌에 의한 열전도도가 변하기 때문이다.

우선 측정된 전체 열전도도(k_{total})가 아래의 식 (10)을 따른다고 가정하였다.

$$k_{total} = \frac{k_g^0}{1 + \frac{\alpha}{l_{cl} p}} + (k_s + k_r) = f(p) \quad (10)$$

전체 열전도도 그래프에서 압력과 무관한 부분 $k_r + k_s$ 를 상수로 놓고 압력에 대한 함수로 fitting 해서 압력에 따라 변하는 부분 k_g 를 얻은 후, 압력에 대하여 무관한 부분인 $k_r + k_s$ 에서 식(3)을 이용하여 구한 k_r 을 빼서 k_s 을 마지막으로 구하였다.

k_s 가 가장 큰 값을 나타내며 k_r 은 상온에서는 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. k_g 의 경우에는 일정 압력에서는 l_{cl} 에 따라 값이 달라지는데 이 값은 기체 분자의 충돌에 영향을 주는 요인으로 기공 지름이다. 에어로젤의 경우 중기공(2-50nm)을 가지므로 모두 50nm 이하이다. 따라서 저압인 경우 k_g 는 거의 영향을 미치지 못함을 확인하였다.

4.1 고체분율에 따른 열전도도

촉매비가 30, 숙성 온도가 50°C일 때 고체분율을 각각 2, 3으로 PIR 에어로젤(PIR-I, PIR-II)을 합성하였다. [그림 2]에서 열전도도를 분석하였다. 밀도가 비슷하므로 k_s 와 k_r 은 비슷한 값을 보이나 평균기공지름이 큰 PIR-II의 기체 분자의 충돌에 의한 열전도도 k_g 가 더 큼을 확인하였다. 이는 식(4), (5)와도 일치하는 결과이다. 고체분율을 4로 합성한 PIR 에어로젤(PIR-III)역시 큰 평균 기공 지름으로 인하여 k_g 가 크고, 밀도 역시 높아 k_s 가 상당히 큰 값을 가진다. k_s 로 인하여 전체 열전도도가 높

아짐을 알 수 있다. 밀도를 비교해 보았을 때 PIR-I,II의 경우에는 비슷한 밀도를 보이는 반면에 PIR-III은 밀도가 상당히 높다. 많은 수축이 일어났음을 알 수 있었다. [그림 3]에서 PIR-I,II,III에 대한 전체 열전도도를 비교해 보았을 때 고체분율은 적어도 3이하이어야 함을 알 수 있다. 그러나 고체분율이 2보다 낮은 경우에는 촉매비에 상관 없이 젤이 형성되지 않으므로 k_s 값을 줄여 전체 열전도도를 낮추기 위해서는 고체분율을 낮추기보다 촉매비와 숙성 온도를 조절하여야 한다.

4.2 촉매비에 따른 열전도도

고체분율을 3, 숙성 온도를 80°C로 고정시키고 촉매비를 각각 30, 50으로 PIR 에어로젤(PIR-IV, PIR-V)을 합성하였다. [그림 4]에서 열전도도를 분석하였다. 촉매양에 따라 젤화 속도가 달라져 밀도가 달라진다. 많은 촉매량을 사용한 PIR-V가 빠른 반응 속도로 인하여 더 높은 밀도를 나타내었다. 밀도가 낮은 PIR-IV가 낮은 k_s 값을 보였다. 밀도가 다른 SEM 사진([그림 5])을 통해서도 확인할 수 있었다.

4.3 숙성 온도에 따른 열전도도

고체분율을 4, 촉매비를 30으로 고정시키고 숙성 온도를 각각 50°C, 80°C로 PIR 에어로젤(PIR-VI, PIR-VII)을 합성하였다. [그림 6]에서 열전도도를 분석하였다. 숙성 온도 역시 반응 속도에 상관하는 값으로 밀도에 영향을 주었다. 숙성 온도가 높으면 반응 속도가 빨라지며 따라서 밀도가 커진다. 밀도가 큰 PIR-VI가 높은 k_s 값을 가지며 평균 기공 지름이 작으므로 작은 k_g 값을 가짐을 확인하였다.

5. 결론

(1) 기체 분자의 충돌에 의한 열전도도 k_g 는 에어로젤과 같이 작은 기공크기를 가질 경우 저압에서는 거의 값을 가지지 않으며 평균 기공 크기에 영향을 받는다.

(2) 열전도도 분석 결과, 에어로젤을 진공 패널을 사용하는 단열재로 사용할 경우 가장 고려해야 할 값은 k_s 즉, 고체 격자에 의한 열전도도이다. 이 값에 영향을 주는 인자는 원료 물질의 열전도도와 밀도이다. 따라서 어떤 유기 물질을 선택하느냐가 중요한 인자가 된다.

(3) PIR 에어로젤 합성시, 반응 속도에 따라 열전도도에 영향을 주는 물성들이 달라지는데 반응 속도에 영향을 줄 수 있는 요인으로는 촉매비와 숙성 온도이다. 반응 속도가 빠를수록 밀도가 높아져서 열전도도가 증가한다.

6. 참고 문헌

- 1) L. W. Hrubesh, R. W. Pekala ; *J. Mater. Res.*, **9**(3), p731 (1994)
- 2) M. G. Kaganer ; *Thermal Insulation in Cryogenic Engineering* (Israel Program for Scientific Translations), (1969)
- 3) J. Gross, J. Fricke, R. W. Pekala and L. W. Hrubesh ; *Phys. Rev. B*, **45**(22), p 775, (1992)
- 4) Ove Nilsson, Gerald Ruschenpohler, Joachim Gross, and Jochen Gricke ; *J. Non-crystalline Solid*, **21**, p267-274 (1989)
- 5) R. Caps and J. Fricke ; *Aerogels*, Sptinger Pro. in Physics, **6**, p110 (1986)
- 6) M. G. Kaganer ; *Thermal Insulation in Cryogenic Engineering* (Israel Program for Scientific Translations), (1969)
- 7) S. Q. Zeng, A. Hunt. and R. Grief ; *J. Heat Trasfer*, **117**, p758~761 (1995)
- 8) Gil de Carvalho, Rlisabete Frollini and Wilson Nudes Dos Santos ; *J. Applied Polymer Science*, **62**(13), p2281 (1996)
- 9) *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, **18**, 88 (1997)
- 10) Mark Alger, *Polymer Science Dictionary*, Chmpman & Hall, p421 (1996)
- 11) G. Biesmans, D. Randall, E. Francais and M. Perrut ; *J. Non-crystalline Solid*, **225**, p36, (1998)

[표1] 대표적인 단열재의 열전도도

	PU	PIR	PS
밀도(kg/m ³)	14-42	24-56	24-80
열전도도(W/mK)	0.0125-0.034	0.012-0.02	0.023-0.034

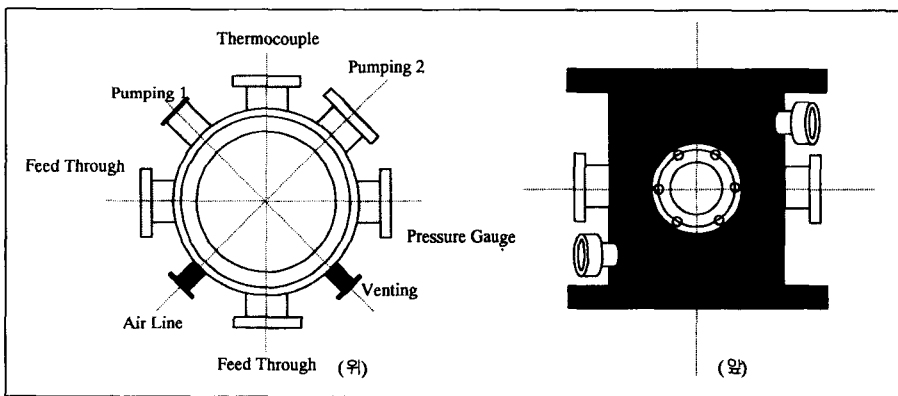
PU : 폴리우레탄(Polyurethane)

PIR : 폴리이소시아누레이트(Polyisocyanurate)

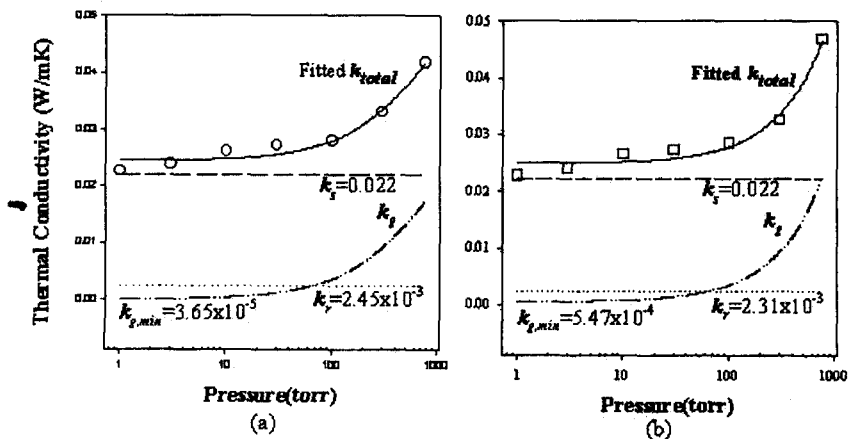
PS : 폴리스티렌(Polystyrene)

[표2] 합성한 에어로젤의 물성

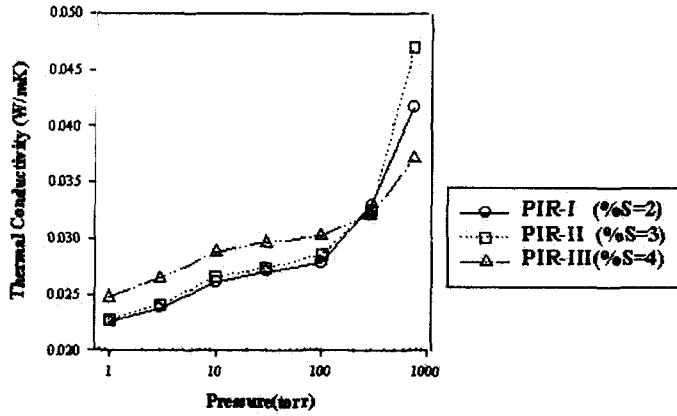
시편	고체분율	축매비	숙성 온도 (°C)	밀도 (kg/m ³)	기공표면적 (m ² /g)	기공 부피 (cm ³ /g)	평균기공지름 (m)
PIR-I	2	30	50	65.3	416.71	1.05	10.92x10 ⁻⁹
PIR-II	3	30	50	69.1	354.21	0.90	11.00x10 ⁻⁹
PIR-III	4	30	50	196.7	347.14	1.20	13.76x10 ⁻⁹
PIR-VI	3	50	80	54.9	745.76	1.09	9.8x10 ⁻⁹
PIR-V	3	30	80	80.0	583.09	1.04	9.93x10 ⁻⁹
PIR-VI	4	30	50	196.7	347.14	1.20	13.76x10 ⁻⁹
PIR-VII	4	30	80	172.0	357.20	1.31	14.11x10 ⁻⁹



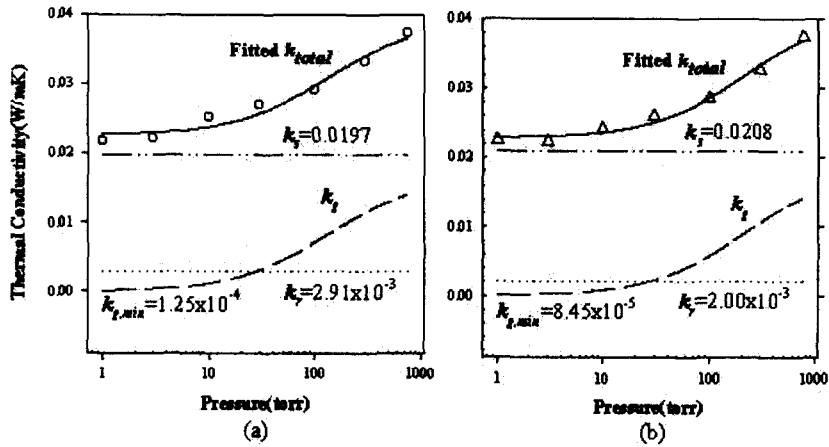
[그림1] 열전도도 측정용 진공 챔버



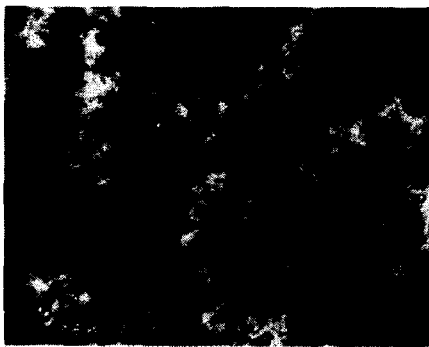
[그림 2] 고체분율에 따른 열전도도 분석((a)PIR-I %S=2, (b)PIR-II %S=3)



[그림 3] 고체분율에 따른 열전도도



[그림 4]축매비에 따른 열전도도 분석 ((a)PIR-IV CR=50, (b)PIR-V CR=30)

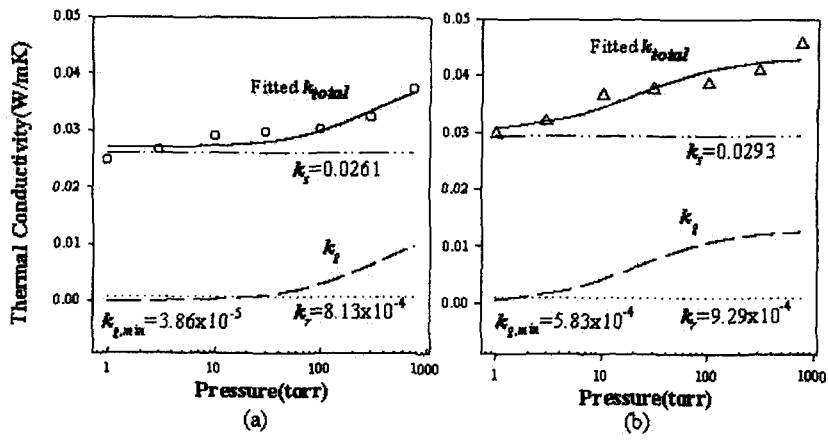


(a)



(b)

[그림 5] 축매비에 따른 구조의 차이(SEM Image;(a)PIR-IV CR=50,(b)PIR-V CR=30)



[그림 6] 숙성 온도에 따른 열전도도 분석((a)PIR-VI CT=50°C,(b)PIR-VII CT=80°C)