

# 폴리우레탄폼의 단열성 향상을 위한 구조적변화에 따른 열전도도의 예측

장민석,윤계륜

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

## 1. 서론

일반적으로 폼(foam)물질은 열전도도가 낮고, 구조적으로 안정하기 때문에 단열재로 많이 사용되고 있다. 이러한 폼의 단열성을 결정짓는 열전도도와 폼의 미세구조와의 관계에 대한 연구가 많이 진행되어 왔고 지금도 진행되고 있는데, 폼을 이루는 polymer 성분은 셀(cell) 벽뿐만 아니라 strut에도 분포되어 있으며 그 분포의 비에 따라서도 열전달에 영향을 미치게 되는 등, 폼의 미세구조가 매우 복잡하기 때문에 폼에서의 열전달 현상을 일반적인 열전달 메커니즘에 적용되는 공식으로 간단하게 설명하기란 쉽지 않다. 일반적으로 열전달의 메커니즘은 전도, 대류, 복사의 세 가지이다. 이러한 메커니즘들 중에서 폼의 열전달에 기여하는 것은 전도와 복사이다. 그리고 전도의 경우는 폼을 이루고 있는 polymer와 발포제 각각에 의한 기여를 고려해야 한다. 일반적으로 foam은 셀의 크기가 작기 때문에 발포제에 의한 대류를 고려하지 않는데, 셀 내부의 기체가 공기인 경우는 셀의 크기가 지름 4mm 이하일 경우에는 무시할 수 있다. 이러한 폼의 열전도도 성질을 이해함으로써 보다 나은 성질의 폼을 만들 수 있다. 기존의 폼의 발포제는 대기중 오존층을 파괴한다고 알려져 더 이상 발포제로써의 역할을 하기 힘들다. 따라서 새로운 발포제를 사용해서 기존의 단열재보다 더 나은 폼을 만들기 위해서는 폼구조변화에 따른 열전도도를 예측할 수 있어야 한다. 여기서는 이산화탄소를 발포제로 사용한 폼에 초음파가진을 하여 새로운 폼을 만들고 그것의 단열성 향상여부를 측정하고자 한다.

## 2. 실험 및 예측

### 2.1. 열전도에 의한 열전달

전도에 의한 열전달 현상은 Fourier의 식으로서 설명되는데 여기서 열전도도  $k$ 는 물질 상수이며 일반적으로 온도에 따라서 변하는 값을 갖는데 대개의 경우 고체는 온도에 따라서 열전도도가 감소하며 기체의 경우는 온도가 증가하면 열전도도 오히려 증가한다. 그러나 온도에 대해 얼마나 민감한 의존성을 갖는 가도 물질에 따라 다르다. Fourier의 방정식은 다음과 같다.

$$q = -kA \frac{\partial T}{\partial x} \quad 2.1$$

폼의 미세구조의 특성상 이러한 Fourier의 열전도 식을 그대로 적용하기 위해서는 폼의 각각의 구성 성분인 polymer와 발포제의 열전도도와 발포제의 부피 분율 즉, porosity로부터 폼의 effective thermal conductivity, k를 알아내는 것이 필요하다. 일반적으로 폼의 porosity는 밀도의 변화로부터 다음과 같은 관계에 의하여 간단하게 구할 수 있다.

$$f = \frac{\rho_p - \rho_b - \rho_f}{\rho_p - \rho_b} \quad 2.2$$

위식에서  $\rho_p, \rho_b, \rho_f$ 는 각각 polymer와 gas, foam의 밀도를 나타낸다. 그러나 앞서 기술한 foam의 미세 구조의 복잡성 때문에 그 구조를 어떻게 모형화 하는가에 따라서 열전도도 (effective thermal conductivity)의 예측치가 달라진다. 이논문에서는 2가지 물질이 단순하게 배열되어 있을 때 각각 parallel과 series로 나누어서 열전도도의 상한값과 하한값을 구하였다. parallel인 경우에는 각각의 heat flow의 합이 전체의 heat flow와 같다고 하여 유도하였고, series 인 경우는 온도차의 합이 같다고 놓고 구하였다. 2.2식이 parallel이고 2.3식이 series가 된다.

$$K = K_s(1 - V_g) + K_g V_g \quad 2.3$$

$$\frac{1}{K} = \frac{1 - V_g}{K_s} + \frac{V_g}{K_g} \quad 2.4$$

이러한 두식은 실제의 값보다 너무높게 또는 너무낮게 열전도도값을 예측하게 된다. cubical array 모델을 이용하여 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$K \approx K_a + \frac{2}{3} K_s v_s \quad 2.5$$

## 2.2 복사에 의한 열전달

일반적으로 복사에 의하여 발생하는 열과 온도 사이의 관계를 설명하는 것은 다음의 식이다.

$$q = \epsilon \sigma A T^4 \quad 2.6$$

여기서  $\sigma$ 는 Stefan-Boltzmann 상수이며  $\epsilon$ 은 emissivity이며 A,T는 각각 복사면적과 온도

를 나타낸다. 실제 폼이 사용되는 조건에서는 일반적으로 복사에 의한 열전달을 고려하지 않아도 무관하다고 생각하기 쉬우며 또한 복사를 고려한 연구도 많이 진행되어 있지 않은데 사실은 복사에 의한 열전달도 effective thermal conductivity에 무시 할 수 없는 영향을 준다. 복사의 경우는 전도에 의한 열전달의 경우보다 훨씬 더 복잡하며 해석하기 어렵다. 따라서 실험적인 방법으로부터 얻은 data 이외에는 크게 믿을 만한 결과식이 없지만 폼의 미세 구조와 복사 사이의 연관성을 이론적으로살펴보는 것은 의미가 있다. 일반적으로 복사에너지는 흡수되어 감소하기도 하지만 strut에 의하여 산란 현상을 겪게 되어 감소하게 되기도 한다. 이러한 특성 때문에 이론적으로 복사를 정확하게 모델링하는 것은 매우 어려우며 실험 결과를 통해서 얻은 데이터를 통해서 복사를 설명하는 방법이 가장 타당하게 생각된다. 이러한 모델들은 Rosseland의 식을 이용하여 복사를 설명한다. 식은 다음과 같다.

$$q_r = -\frac{16\sigma T^3}{3K_R} \frac{dT}{dx} \quad 2.7$$

여기서 아래첨자 R은 Rosseland 평균을 의미하는데, 일반적으로 extinction coefficient는 파장에 따라서 변하므로 각 파장에 대해서 적절한 가중 평균을 구했음을 의미한다.

### 2.3 실험

폼의 밀도를 변화시키거나, 셀사이즈의 변화를 위해 발포제의 양을 조절하였다. 먼저 기존에 많이 쓰이는 R-11, 141-b와, 대체 발포제인 이산화탄소의 양을 조절하여 시편을 만들었고, 셀의 개수나 크기를 바꾸는 방법으로는 초음파가진 방법을 썼다. 이 방법은 이미 발표된 여러 논문에서 그 효과를 나타냈으며 본 실험에서도 상당한 효과를 거두었다. 초음파가진을 하게 되면 일반적으로 셀사이즈가 작아지며 상대적으로 셀의 개수의 증가하게 된다. 이러한 방법으로 다양한 시료(열전도도가 낮은)를 만들수가 있었으며, 각각의 시료의 미세구조적 변화를 SEM을 이용해 관찰할수 있었다. 또한 기존의 발포제는 오존층을 파괴하는 것으로 알려져 있기 때문에 이산화탄소를 대체 냉매로 하여 폴리우레탄폼을 제작하였다. 각각 1, 2, 3 기압의 이산화탄소를 가하여 이산화탄소가 포화된 후에 시편을 제작하였다. 또한 시편에 초음파를 가진하여 시편을 제작하였다. 열전도도의 측정은 열류계와 hotplate를 이용하여 수행하였으며 복사열전도도의 예측을 위해 FTIR를 이용하여, extinction coefficient를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

폼의 열전달에서 밀도가 변함에 따라 열전도도가 변하게 되는데 밀도가 커짐에 따라 커지게

된다. 앞에서 제시한 각 모델에 따라 고체에 의한 열전도의 측정치나 측정방법이 다르지만 일반적으로 foam이 가지는  $30 \sim 70 \text{ kg/m}^3$  정도의 밀도에서는 밀도변화에 의한 열전도도는 크게 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서 폼의 열전도도는 밀도가 위의 범위를 벗어나지 않는다면 밀도보다는 셀내부의 기체조성이나 셀사이즈, 셀의 개수에 의해 더 영향을 받는다고 할 수 있다. 셀의 크기 변화에 의해 복사에 의한 열전달이 변하며 셀의 크기가 작아지면 복사에 의한 열전달이 감소한다. 일반적으로 전체 열전달에서 복사가 차지하는 비중은 20 ~ 30%이므로 cell의 크기를 줄임으로써 얻을 수 있는 열전달 감소 효과는 30% 정도에 이른다고 할 수 있다. 본 실험에서는 이산화탄소를 발포제로 하고 초음파를 가진함으로써 셀의 크기가 작고 균일한 폼을 제작할 수 있었다. 밀도가 낮으며, 균일하고, 셀이 작은 폼은 단열성이 좋아진다는 것을 이론적으로 알수 있으며, 실제로 열전도도의 감소도 실험적으로 확인할 수 있었다. 위의 두결과를 볼 때 기존의 발포제보다 열전도성이 높은 발포제를 쓰더라도 초음파가진과 같은 방법을 이용해 셀의 개수가 많고 사이즈가 작은 구조의 폼을 만들 수 있다면 오존과피등의 환경문제를 가지는 기존의 단열재를 대체할 수 있는 새로운 단열재를 만들 수 있는 것이다.

## 참고문헌

1. R.W. Skochdopole, Chem. Eng. Prog. 57(10), 55 (1961).
2. A. G. Leach, J. Phys. D: Appl. Phys., 26, 740 (1993).
3. H.W. Russell, J. Am. Ceram. Soc., 18, 1 (1935).
4. M. A. Schuetz and L. R. Glicksman, J. Cell. Plast., 20, 114 (1984)
5. J. C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, 3rd edition vol 1 (Oxford: Clarendon Press), 440 (1892)
6. A. D. Brailsford and K. G. Major, Brit. J. Appl. Phys., 15, 313 (1964)
7. Da Yu Tzou, J. Compos. Material, 25, 1064 (1991)
8. J. Kuhn, et. al., Int. J. Heat Mass Transfer, 35, 1795 (1992)
9. Andreas Helte, J. Appl. Phys., 73, 7167 (1993)
10. R. J. J. Williams and C. M. Alado, Polym. Eng. and Sci., 23, 293 (1983)
11. L. Glicksman, M. Schuetz, and M. Sinofsky, Int. J. Heat Mass Transfer, 30, 187 (1987)
12. M. M. Levy, J. Cell. Plast., 37 (1996)
13. R. H. Hardening, ibid., 224 (1965)
14. R. R. Dixon, L. E. Edelman, D. K. Mclain, ibid, 44 (1970)
15. Rusell, H.W., American Ceramic Society Journal, 18 (1935)
16. Reitz, D., Glicksman, L. J. Cell. Plast., 104 (1984)