

셀 가스분석을 이용한 우레탄폼의 열전도도 장기변화 예측

이 호 진^{*†}, 전 중 한^{**}, 김 진 석^{***}, 이 진 복^{***}, 강 남 구^{***}

^{*}한밭대학교 건축설비공학과, ^{**}한밭대학교 응용생명공학부, ^{***}한국표준과학연구원 삶의질표준본부

The Prediction of Time-Dependent Thermal Conductivity of Polyurethane Foam with Cell Gas Analysis

Hyo-Jin Lee^{*†}, Jonghan Chun^{**}, Jin Seon Kim^{***}, Jin Bok Lee^{***}, Namgoo Kang^{***}

ABSTRACT: A proprietary device is adopted to break out the membrane of cell in the rigid polyurethane foam. As it is known, the membrane of cell is hardly tearing-off thoroughly in a mechanical way due to both its elastic characteristic and micro sized pores. In this study, a novel experimental approach is introduced to burst out all gases inside the cells of the rigid polyurethane foam by abrasively grinding micro-cells completely into fine powder. The biggest advantage of this approach is to be capable of releasing all gases out from the cell even in the micro pores. As clearly reflected from the repeatability, the accuracy of the result is highly improved and high confidence in the data sets as well. For the measurements of not only gas composition but partial pressure for each gas simultaneously as well, a precision gas mass spectrometer is used in-line directly to the abrasive grinding device. To control the starting point of the polyurethane foam, all samples were prepared on site in the laboratory. Manufactured time is one of the most critical factors in characterization of cell gas composition because it is known that one of gas composition, especially, carbon dioxide, is diffused out dramatically in a short period of time as soon as it is foamed.

Key words: Polyurethane foam(우레탄폼), Aging(에이징), Thermal conductivity(열전도도)

기 호 설 명

D_{eff} : 유효확산계수 [m^2/s]
 d : 셀 직경 [m]
 f_s : 폼의 셀 스트럿 부피 분율
 K : 소멸계수
 L : 단열재 두께 [m]
 M : 분자량 [kg/kmol]

n : 물분율
 P : 압력 [kPa]
 T : 온도 [K]
 t : 시간 [sec]
 V : 부피 [m^3]
 W : 무게 [g]

그 리 스 문 자

λ : 열전도도 [w/mK]
 μ : 점성계수 [$Pa \cdot s$]
 ρ : 밀도 [kg/m^3]
 λ : 열전도도 [w/mK]

† Corresponding author

Tel.: +82-42-821-1181; fax: +82-42-821-1175

E-mail address: hyojin@hanbat.ac.kr

σ : Stefan-Boltzmann 상수
 5.67×10^{-8} [w/m²K⁴]

상첨자

- : 평균

하첨자

cell : 셀
ch : 분쇄시 챔버
eff : 유효
env : 대기조건
g : 가스
He : 헬륨
i,j : 가스성분
inj : 주사기
oi : 셀내 초기압
powder: 분쇄입자
pur : 폴리우레탄
r : 복사
s : 교체

1. 서론

우리나라의 1차 에너지 소비는 전체 에너지 사용량의 약 20%⁽¹⁾가 가정과 상업용으로 소비되고 있다. 이는 2007년 기준 총 에너지 수입액 950억 불 중⁽¹⁾ 190억불이 가정 및 상업용으로 소비되고 있는 것이다.

우리는 시중에 판매되고 있는 단열재의 표기된 열 성능 값(열전도도 또는 열 저항)을 보고 단열재의 성능을 예측하여 설계하고 시공하게 된다. 즉 소비자는 표기되어 있는 표준화된 열 성능 표기를 기준으로 구조체를 설계하고 시공하게 된다.

현재 시판되고 있는 다양한 종류의 단열재 중에서 가장 열전도도가 낮은 제품으로는 폐기공 셀로 구성된 우레탄폼이나 압출형 스티로폼 단열재이며, 대략 0.02~0.03 W/mK의 열전도도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 낮은 열전도도는 초기에 발포하면서 발생하는 이산화탄소와 발포가스만이 존재하며, 셀 내부에는 대기압보다 낮은 압력을 유지하기 때문이다. 그러나 발포 시

발생된 이산화탄소 가스는 수주일 내에 셀 막을 통과하여 대기로 확산되어 빠져나가게 되며, 반대로 대기의 공기는 확산되어 셀 내부로 확산되어 들어오게 되는데, 결과적으로 단열재의 열전도도를 상승하게 되는 원인으로 작용하게 된다.

본 연구는 우레탄폼 내에 존재하고 있는 가스를 시간에 따라 변화하는 상태를 정밀 분석하여 우레탄 폼의 장기적인 열전도도를 예측할 수 있는 새로운 실험 장치를 개발하고 이를 이용한 분석기법과 그에 따른 장기 열전도도 예측결과를 분석하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

실험장치의 구성은 우레탄폼 시료를 분쇄하여 가스를 포집할 수 있도록 하는 분쇄장치와 발생된 가스를 분석할 수 있는 정밀 질량분석기로 구성되어 있다. 정밀질량분석기는 Finnigan MAT 271을 사용하였다, 본 기기는 가스의 종류 및 분압을 측정할 수 있도록 제작되었으며, 최소 0.2 cm³의 미량의 가스만 포집하더라도 측정이 가능하며 매우 높은 분해능을 나타내기 때문에 거의 모든 종류의 가스분석이 가능한 분석 장치이다.

정밀질량분석기의 정밀도를 실험하기 위하여 표준가스를 이용한 실험을 실시하였으며, 그 결과 Fig. 1과 Table 1에서 보는바와 같이 ±0.2%의 정밀도를 나타내는 것으로 확인되었다.

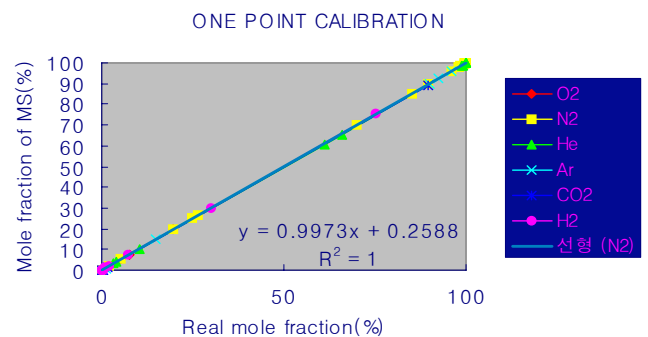


Fig. 1 Accuracy test result for the Precision Mass Spectrometer.

Table 1 Results of accuracy measurement between MS and real gas pressure

Number of Test	Baratron gage Pressure(mTorr)	Gas/MS Analysis Result(mTorr)	Accuracy (%)
1	77.60	77.806	0.260
2	78.11	78.290	0.231
3	80.85	80.676	-0.215
4	82.16	81.991	-0.208
5	87.44	87.559	0.137
⋮	⋮	⋮	⋮
		Average	± 0.2102

Fig. 2는 본 연구를 위해 제작된 시료 분쇄장치 및 분쇄한 모습을 보여주고 있다. 분쇄장치는 외부 가스의 침입을 차단할 수 있도록 완전 기밀이 유지되도록 하였으며, 24시간 진공 테스트를 통하여 누기 실험을 실시한 결과 완전기밀이 유지되는 것으로 확인 하였다. 분쇄장치의 특징은 스웨덴의 칼날을 이용한 분쇄방법⁽²⁾이나 비틀어 짜는 기계적 힘을 이용한 분쇄법⁽³⁾과는 달리 우레탄폼을 완전히 갈아서 분쇄하는 방법을 취하여 셀 내의 가스가 완전히 포집할 수 있도록 하였다. 특히 이 방법은 질량분석법의 특징인 각 가스의 분압을 정확히 측정할 수 있도록 셀의 막을 완전 분쇄하여 셀의 전체 가스압력을 측정하였으며, 이러한 분쇄법에 의해 셀 내의 가스 분압에 대한 오차를 최소화 하였다.

2.2 실험절차 및 방법

실험 전에 장치내의 불필요한 가스를 제거하기 위하여 전체 시스템에 대한 플러싱(Flushing)을 실시하였다. 플러싱을 위해 사용한 가스로 헬륨을 사용하였으며, 이후 시스템 내의 가스를 분석하여 헬륨이외의 다른 가스가 존재하지 않음을 확인 하였다.

우레탄 시료는 크기가 0.3x0.3x0.08 m³의 사각 크기의 우레탄폼을 현장에서 직접 제작하여 필요한 시간대별 실험을 할 수 있도록 사전 제작 하였다. 이렇게 준비된 시료는 분쇄장치에 맞도록



Fig. 2 Specimen crushing and gas collection device.

직경이 3.3 cm 이고 높이가 7.7 cm인 원통형으로 절단하여 분쇄장치에 장착하여 분쇄하였다. 분쇄장치는 감속기가 달린 모터를 이용하여 50~70 rpm의 속도로 회전하면서 시료가 분쇄되도록 하였다.

실험은 시료를 장착하기 전에 장치 내 총 부피 V_{ch} 와 샘플이 장착된 후 헬륨으로 채워진 공간의 부피 V_{He} 를 다음 식에 의하여 구한다. 이를 위하여 주사기에 P_{inj} 인 대기압상태에서 일정량의 헬륨가스 V_{inj} 를 장치 내 주입한 후 장치의 압력변화 P_{ch} 나 P_{He} 를 바라트론(Baratron) 압력계이지에 의하여 읽어 각각의 부피 V_{ch} 와 V_{He} 를 측정한다. 즉,

$$P_{inj}V_{inj} = P_{ch}V_{ch} \text{ or } P_{He}V_{He} \quad (1)$$

그 다음 장착된 시료를 분쇄하면 장치에 부착된 바라트론 압력계이지의 값이 상승하게 되는데 이때 총 압력 P_{total} 은 아래 식(2)값을 의미하며, 질량분석기를 통하여 구한 각 가스의 분압을 합한 총 압력은 실제 실험 장치에서 나타난 값과 0.1~0.3%의 오차를 보일 정도로 일치하는 값을 나타냄을 확인하였다.

$$P_{total} = P_{He} + P_{CO_2} + P_{141b} + P_{N_2} + P_{O_2} \quad (2)$$

상기과정에서 얻은 장치내의 각 가스의 분압을 이용하여 실제 우레탄 폼의 셀 내의 분압으로 다음 식을 통하여 환산하였다.

$$P_{ch-i} \times (V_{ch} - V_{solid}) = V_{cell} \times P_{cell-i} \quad (3)$$

식(3)에서 $V_{solid} = \frac{W_{powder}}{\rho_{solid}}$ 와

$$\lambda_r = \frac{16\sigma T^3}{3K} \quad (7)$$

$V_{cell} = V_{ch} - V_{solid}$ 으로 계산 한다. 그러므로 식 (3)으로부터 각 가스의 셀 내부의 분압인 P_{cell-i} 를 구한다.

여기서 소멸계수(Extinction Coefficient) K 는 식(8)에 의하여 주어진다⁽⁶⁾.

2.3 셀 가스 분석

일반적으로 폴리우레탄의 경우 기공도 (Porosity)가 약 94~98%에 달하며, 이는 밀도에 따라 달라질 수 있다.

기공도는 식(4)에 의하여 계산된다.

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{foam}}{\rho_s} \quad (4)$$

일반적으로 고체 형태의 등방성 물질 (Isotropic)에 대한 열전달은 Fourier Law에 의하여 표현된다.

$$q = -\lambda_{eff} \frac{dT}{dx} \quad (5)$$

경질의 폐기공을 갖는 우레탄폼에서의 열전도는 고체의 고분자물질을 통한 열전도 및 복사와 폐기공내의 기체를 통한 열전도의 형태로 발생된다. 대부분의 셀의 크기가 대략 500 μm 이하로 Rayleigh수가 약 10^{-2} 정도로 대류가 일어날 수 있는 10^3 보다 월등히 작기 때문에 대류현상은 열전도에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다⁽³⁻⁵⁾.

결과적으로 셀로 구성된 단열 폼 구조의 열전달은 셀의 구성물질인 우레탄의 고체물질과 셀 내부의 가스에 의한 전도 및 복사에 의하여 지배적인 영향을 받게 된다. 한편 가스를 통한 열전도는 셀 내의 가스 종류 및 농도가 확산현상에 의하여 지속적으로 변화를 하게 되므로 이에 대한 유효 열전도도는 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$\lambda_{eff}(t) = \lambda_r + \lambda_s + \lambda_g(t) \quad (6)$$

식(6)에서 셀 내에서 복사에 의한 열전도도는 Rosseland 식에 의하면 다음과 같다.

$$K = 4.1 \cdot \frac{\sqrt{\frac{f_s \cdot \rho_f}{\rho_s}}}{d} + \left[\frac{(1-f_s) \cdot \rho_f}{\rho_s} \right] \cdot K_w \quad (8)$$

(8)식에서 $K_w=60000 \text{ m}^{-1}$ 이다⁽⁷⁾.

f_s 는 셀의 스트럿(Struts)의 부피에 대한 분율로 식(9)과 같이 정의되며 대략 0.8정도이다.

$$f_s = \frac{V_{struts}}{V_{struts} + V_{wall}} \quad (9)$$

식(6)에서 우레탄 폴리머를 통한 열전도도인 λ_s 는 다음 식(10)와 같이 정의된다⁽⁷⁾.

$$\lambda_s = \left(\frac{2}{3} - \frac{f_s}{3} \right) \cdot (1-\phi) \cdot \lambda_{pur} \quad (10)$$

식(10)에서 λ_{pur} 은 0.13~0.7 W/mK⁽⁸⁾ 이며, 유럽 기준⁽⁹⁾에는 0.25 W/mK로 본 연구에 적용하였다.

셀 내의 혼합가스의 열전도도 λ_g 는 각 가스의 분율(Fraction)과 열전도도에 영향을 받는다. 즉 셀 내의 가스 분율에 따른 Wassiljewa를 수정한 식(11)~(13)⁽¹⁰⁾에 의하여 계산되었다.

식(11)에서 n_i 는 가스 i 의 몰분율을 나타내며, λ_i 는 가스 i 의 열전도도이다. 또한 A_{ij} 는 식(12)과 같이 정의 된다.

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n n_j A_{ij}} \quad (11)$$

$$A_{ij} = \frac{[1 + \alpha_{ij}^{0.5} (M_i/M_j)^{0.25}]^2}{[8 \cdot (1 + M_i/M_j)]^{0.5}} \quad (12)$$

여기서 $M_i(\text{kg/kmol})$ 은 가스 i 의 몰 분자량이

Table 2 Diffusion coefficient of each gas from polyurethane foam

Gas	D_{eff} (m ² /sec)
CO ₂	2.6654E-10
N ₂	1.74714E-10
O ₂	2.04602E-10
R-141b	4.35971E-11

다. 또한 식(12)에서 α_{ij} 는 다음 식(13)와 같이 정의 된다.

$$\alpha_{ij} = \frac{\mu_i M_j}{\mu_j M_i} \quad (13)$$

상기 식(13)에서 μ_i (Pa · s)는 가스성분 i 의 점성계수를 나타낸다.

2.4 확산계수

본 연구에 적용되는 확산모델은 우레탄폼이 단일 물질로 이루어져 있으며 전체적으로 일정한 유효확산계수를 갖고 있다고 가정하여 유도되었다⁽¹¹⁾. 유효확산계수는 시간 및 농도에 독립된 값을 갖으며, 셀 내의 가스간에 상호작용이 없다는 가정하에 다음의 Fick's 법칙을 이용하여 풀 수 있다.

$$\frac{dp_i}{dt} = D_{eff} \frac{d^2 p_i}{dx^2} \quad (14)$$

식(14)에서 초기 값 $t=p_{oi}$, 경계조건으로 $x=0$ 과 L 에서 $p=p_{env}$ 을 풀면 다음과 같다.

$$\frac{p_i - p_{env}}{p_{oi} - p_{env}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(2n-1)\pi} \sin \frac{(2n-1)\pi x}{L} e^{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{L^2}} \quad (15)$$

식(15)에서 확산계수를 계산하면 다음과 같다.

$$\therefore D_{eff} = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{L^2}{(2n-1)^2 \pi^2} \frac{d \ln(\bar{p}_i)}{dt} \quad (16)$$

3. 실험결과 및 고찰

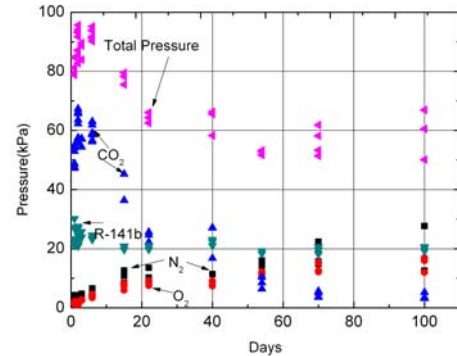


Fig. 3 Cell gas analyzed results for 100 days aging of polyurethane foam.

우레탄폼의 셀 가스 분석결과를 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 초기에는 1, 2, 3, 6, 15일 경과된 시편에 대하여 실험을 수행하였다. 이는 초기 CO₂가 급속히 변화하기 때문에 이의 변화를 정밀 측정코자 하였다. 이후 약 30~40일간의 간격을 두고 셀 내의 가스 변화량을 측정하였다. 결과에서 나타난 바와 같이 초기에는 발포가스인 R-141b와 우레탄폼의 팽창을 담당한 CO₂만이 존재함을 알 수 있다. 이후 CO₂양이 급속히 줄어드는 것을 알 수 있는데 이는 우레탄폼에서 대기 중으로 확산해 나갔기 때문이며, 반면에 R-141b는 매우 느린 속도로 감소하고 있다. 반면에 초기에 존재하지 않았던 N₂와 O₂가스가 셀 내부로 서서히 확산되어 들어오고 있음을 확인 하였다. 이는 대기 중의 공기가 셀 내부로 확산되어 들어 오고 있기 때문이다. Fig. 4는 상기 Fig. 3의 총 100일간의 분압변화를 이용한 곡선맞춤(Curve Fitting)을 수행한 후 4년간의 분압변화를 예측하였다. 초기 상태에서 CO₂의 확산하여 외기로 빠져나가는 속도에 비하여 대기에서 셀 내부로 확산해 들어오는 공기의 속도가 느리기 때문에 얼마동안은 진공상태를 유지하다가 약 1.5년이 지난 후에는 대기압 이상으로 상승하는 것으로 나타났다.

Table 2는 식(16)을 이용하여 구한 각 가스의 확산 계수이다. 확산계수는 실제로 시간에 따라 변화하고 있는 것으로 확인 되었으며, 이는 내부의 가스압이 지속적으로 변화를 하고 있기 때문이다. 그러나 본 연구에서는 확산계수가 일정하다고 가정하여 전체 가스 분압에 대한 평가를 한 것이므로 많은 오차가 있을 것으로 여겨진다.

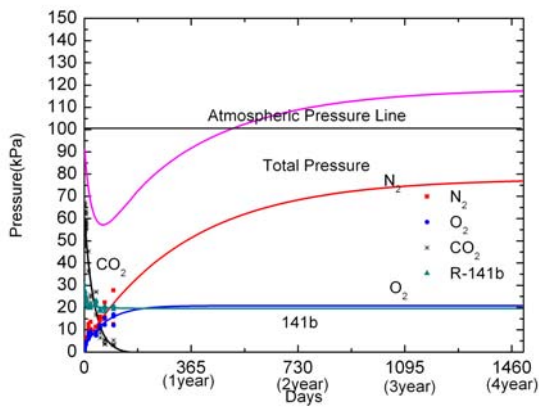


Fig. 4 Long-Term Prediction for Partial Pressure Changes on Cell Gases in Polyurethane Foam.

Fig. 5 는 Fig. 4의 장기 분압변화를 이용하여 식(6)에 대입하여 얻어진 결과이다. 총 4년간의 열전도도 변화가 초기 얻어진 값에 비하여 50% 가까이 상승하고 있으며, 이러한 변화를 설정된 기간 이후에도 지속적으로 상승하고 있다.

4. 결론

본 연구는 개선된 우레탄폼 분쇄장치 및 가스 포집장치를 활용하였고, 정밀 가스 질량분석기를 이용한 각 기체의 분압형태로 셀 내부의 가스를 분석하였다. 분석의 실질적이고 정밀한 시간 조절을 위하여 현장에서 직접 우레탄 폼을 제작하였다. 실험결과 초기 약 한 달간 CO₂는 급속히 확산되어 대기로 빠져나가는 반면 공기는 지속적으로 셀 내부로 확산되어 들어와 우레탄 폼의 열전도도를 상승시키는 주요인으로 작용하고 있는 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. KEMCO, 2009, 2009 Energy Saving Statistic Handbook.
2. Jarfelt, U. and Ramnäs, O., 2006, Thermal Conductivity of Polyurethane Foam-Best Performance, 10th International Symposium on Distrect Heating and Cooling.
3. Modesti, M., Lorenzetti, A., and Dall'Acqua,

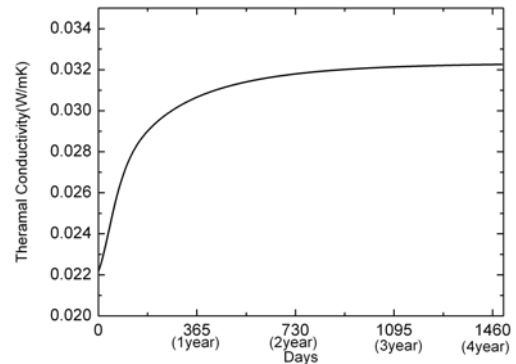


Fig. 5 Long-term Prediction of Thermal Conductivity of Polyurethane Foam.

C., 2005, Long-term performance of environmentally-friendly blown polyurethane poams, Polymer Engineering and Science, pp. 260-269.

4. Holman, J.P., 1981, Heat Transfer, McGraw-Hill, New York.
5. Alvarez-Lainez, M., Rodriguez-Perez, M. A., and DE Saja, J. A., 2008, Thermal Conductivity of Open-Cell Polyolefin Foams, J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol 46, pp. 212-221.
6. Mozgowiec, M. D., 1990, The use of small cells to reduce radiation heat transfer in foam Insulation, M.S. Thesis, MIT.
7. Morenzo, J. D., 1991, Radiative transfer and thermal performance levels in foam insulation board stocks, M.S. Thesis, MIT.
8. Boetes, R., 1986, Heat transfer reduction in closed cell polyurethane foams, Ph.D. Thesis, Technical University of Delft, Netherlands.
9. European Standard EN 12524, 1997, Building materials and products-Energy related properties-tabulated design values.
10. Mason, E. A. and Saxena, S. C., 1958: An approximate formula for the thermal conductivity of multicomponent gas Mixtures. Phys. of Fluids, vol. 1, no. 5, pp. 361-369.