



## Enhancement of Dimensional Stability of Compressed Open Cell Rigid Polyurethane Foams by Thermo-Mechanical Treatment

WonSool Ahn

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received February 2, 2015, Revised February 24, 2015, Accepted February 25, 2015)

**Abstract:** Thermo-mechanical treatment process of a compressed open-cell rigid polyurethane foam (OC-RPUF), which was fabricated for the vacuum insulation panel (VIP), was studied to obtain an optimum condition for the dimensional stability by the relaxation of compressive stress. Thermo-mechanical deformation of the sample OC-RPUF was shown to occur from about 120°C. Yield stress of 0.36 MPa was shown at about 10% yield strain. And, densification of the foam started to occur from 75% compressive strain and could be continued up to max. 90%. Compression set of the sample restored after initial compression to 90% at room temperature was *ca.* 82%. Though the expansion occurred to about twice of the originally compressed thickness in case of temperature rise to 130°C, it could be overcome and the dimensional stability could be maintained if the constant load of 0.3 MPa was applied. As the result, a thermo-mechanical treatment process, *i.e.*, annealing process at temperature of 130~140°C for about 20 min as is the maximum compressed state at room temperature, should be required for dimensional stability as an optimum condition for the use of VIP core material.

**Keywords:** vacuum insulation panel, open-cell rigid polyurethane foam, thermo-mechanical treatment, dimensional stability

### Introduction

경질 폴리우레탄 폼(rigid polyurethane foam, RPUF)은 열전도도 값이 0.025 W/mK 정도로서 상온에서 사용하는 단열재로서는 가장 작은 열전도도를 가지는 단열재료 중의 하나이다. 일반적인 단열재용의 RPUF는 독립기포형 경질폴리우레탄폼(closed-cell polyurethane foam, CC-RPUF)으로서, 우수한 단열 특성과 뛰어난 기계적 물성 및 성형 가공성으로 인하여 냉장고 등의 가전제품을 비롯하여 건축물이나 파이핑(piping), 냉동 선박 등의 단열 재료로 널리 사용되고 있다.<sup>1-5</sup>

한편 최근의 전 세계적인 에너지 결핍에 따른 좀 더 효율적인 에너지 재료의 개발은 필수적인 문제로 부각되고 있다. 이에 따라 단열재료 분야에서도 위에서의 RPUF 보다도 훨씬 더 뛰어난 단열 재료를 개발하고자 하는 연구가 끊임없이 진행되고 있다.<sup>6,7</sup> 그러나 CC-RPUF의 단열성능은 발포제로 사용되는 가스의 열전도도 이하로 낮추는 것이 불가능하기 때문에 이에 대한 대안 중의 하나로서 진공단열재(vacuum insulation panel, VIP)의 개발이 주목 받고 있다.<sup>8,9</sup>

VIP는 심재(core material), 게터(getter), 및 금속이 라미네이트(laminate)된 필름 밀폐용 포장재로 이루어지는데, 이 중에서 심재로 사용되는 재료로서는 유리섬유나 팽창 진주암

(expanded perlite) 등의 무기재료나, 개방기포형 경질폴리우레탄 폼(open-cell rigid polyurethane foam, OC-RPUF) 등의 유기재료가 사용된다. OC-RPUF는 상대적으로 저밀도이며 작업성이 좋고 친환경적이며 경제적인 측면에서 유리하기 때문에 최근에 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 이를 심재로 사용하여 만들어진 VIP의 열전도도는 0.1 mbar의 진공압력 하에서 열전도도가 0.005 W/mK 정도로서 일반적인 CC-RPUF의 0.025 W/mK에 비하여 월등히 우수한 단열 특성을 나타낸다.<sup>10,11</sup>

OC-RPUF를 진공단열재의 심재로 사용하는 VIP의 열전도도는 셀 가스의 열전도가 없으므로 폼을 이루는 고체 간의 열전도와 열복사에 의하여 크게 영향을 받게 된다. 특히 폼을 통과하는 복사에 열 전달은 폼을 구성하는 셀 벽의 형상 및 구조에 따르는 복사에 의한 열전달은 크게 영향을 받게 되고 이러한 차단 간섭 구조는 셀의 사이즈 및 형상에 크게 의존하게 된다. 따라서 폼의 셀 사이즈가 작아질수록 복사 차단이 효과적으로 이루어지게 된다. OC-RPUF의 셀 사이즈는 일반적으로 수 백 마이크로 수준이며 0.1 mbar 이상의 고진공 상태에서 요구되는 진공단열재의 성능을 발휘할 수 있다. 그러나 현실적으로 만들어진 OC-RPUF를 그대로 심재로 사용할 경우, 이 정도의 고진공도를 만들기에는 매우 긴 시간이 걸리고 또한 요구되는 단열성능을 확보하기 위한 심재로서의 두께도 상대적으로 두꺼워져야하기 때문에 경제적이지 못하다.<sup>12</sup>

†Corresponding author E-mail: [wahn@kmu.ac.kr](mailto:wahn@kmu.ac.kr)

한편, 기포사이즈를 최대한 작게 만들어 열복사 간섭을 크게 하는 다른 한 가지의 방법으로 기존에 만들어진 OC-RPUF를 기계적인 방법으로 압착하여 복사열 전달 방향으로의 셀 간극을 작게 만들어 복사 차단 효과를 크게 함으로써 단열성능을 향상 시키고 심재로서의 두께를 감소시키고자하는 방법이 산업 현장에서 많이 시도되어 왔다.<sup>13</sup>

그러나 실제로 이러한 압축공정을 거쳐 기계적으로 변형된 폼 재료는 압축 공정 시의 에너지를 내부에 탄성 에너지로 가지고 있으므로, 진공도나 온도 변화 등의 외부적인 조건에 의하여 공정과정에서 받은 응력을 회복하게 됨으로써 치수안정성을 상실하게 되는 경우가 많다. 따라서 이러한 유기 심재 재료의 압축 공정에서는 압축 시에 가해지는 탄성에너지를 적절한 후처리에 의하여 해소하여 사용에 필요한 치수안정성을 확보할 필요가 있다. 이러한 필요에 따라 본 연구에서는 미리 만들어진 OC-RPUF 샘플을 사용하여 압축공정에서의 탄성 에너지를 해소하기 위한 적정 조건에 대한 연구를 진행하고자 하였다. 이를 위하여 주어진 샘플의 변형 온도를 DSC(differential scanning calorimetry)와 TMA(thermo-mechanical analysis)를 이용하여 열 이력에 따른 응력완화 과정을 연구하고, 열처리 온도 및 시간에 따른 압축영구줄음율(compression set, CS)을 측정하였다.

## Experimental

### 1. 실험재료

실험에 사용된 OC-RPUF 재료는 KPX 케미칼(주)에서 제조된 KPX-01 샘플이며, 밀도는 약  $52 \pm 1 \text{ g/cm}^3$ , 셀 개방도(open cell content, OCC)는 약 98.8%의 것을 제공받은 데로 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 TMA

샘플의 열 이력에 따른 치수 변화를 측정하기 위하여 Shimadzu TMA-50 열분석기를 사용하여 시험하였다. 먼저 폼 구조의 변형 온도를 측정하기 위하여 직경×높이 5×5 mm되는 실린더형의 샘플을 사용하여 0.01 N의 일정 하중 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 상온에서 180°C까지 온도를 올리면서 샘플의 치수 변화를 측정하였다. 다음으로는 미리 압축된 샘플의 온도에 따른 변형 회복성을 연구하기 위하여 직경×높이 5×20 mm인 샘플을 상온에서 90%로 압축하였다가 자연 회복된 시료를 사용하여 0.01 N의 일정 하중 하에서 5 °C/min의 속도로 상온에서 140°C까지 온도를 올렸다가 다시 상온으로 냉각하면서 치수변화를 측정하였다. 또한 같은 샘플에 대하여 초기 하중에 따른 변형 회복성을 연구하기 위하여 0.2 및

0.3 N의 서로 다른 일정 하중 하에서의 열 이력에 따른 샘플의 치수 변화도 함께 측정하였다.

#### 2.2 압축영구줄음율(compression set, CS)

앞에서와 마찬가지로 직경×높이 5×5 mm인 실린더형의 샘플을 사용하여 반경방향으로의 변형이 최소화되도록 원통형관에 샘플을 장착하고 정해진 초기 압축율로 상온에서 압축한 후 60분간 방치하였다가 꺼내어 30분 후에 변화된 치수를 측정하여 압축율에 따른 압축영구줄음율, CS값을 다음의 식(1)에 의하여 계산하였다.

$$CS = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100 \quad (1)$$

CS : 압축영구줄음율(%)

$h_0$  : 시험편의 처음 두께(mm)

$h_1$  : 초기 압축된 시험편의 두께(mm)

$h_2$  : 압축장치에서 꺼낸 30분 후의 두께(mm)

또한 상온 압축 후에, 압축된 상태로 130 및 140°C의 온도에서 완화 처리(annealing)하면서 처리시간에 따른 CS 값도 함께 측정하였다.

#### 2.3 UTM

샘플의 압축강도 및 최대압축율 등의 물리적인 특성을 알아보기 위하여 경성시험기(주)의 KST-S UTM(Universal Testing Machine)을 사용하여 24×24×20 mm의 사각 판형(plate) 시편을 만들어 상온에서 압축속도 2 mm/min로 압축하면서 압축강도 및 압축변형율을 측정하였다.

## Results and Discussion

OC-RPUF는 가교된 고분자 재료이므로 항복응력 이상에서 변형이 이루어지더라도 응력이 제거된 이후에는 어느 정도의 변형 회복이 이루어지게 된다. 따라서 이러한 변형 회복을 방지하고 압축된 형상으로서의 치수안정성을 확보하기 위해서는 압축 응력이 주어진 상태에서 응력이 완전히 해소되도록 해야 할 필요가 있다. 따라서 이를 위해서는 폼을 이루는 고분자 매트릭스의  $T_g$  이상에서의 온도에서 압축된 상태로 유지하여 충분한 응력완화시간을 가지도록 할 필요가 있다. Figure 1에는 OC-RPUF 샘플에 대하여 직경×높이 5×5 mm인 형상이 되도록 시편을 제작하여 TMA에 장착하고 0.01 N의 일정 하중을 가한 상태에서 상온에서부터 10 °C/min의 속도로 온도를 올리면서 측정한 치수변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보아 알 수 있듯이 온도 상승의 초기에는 주어진 압력에 의

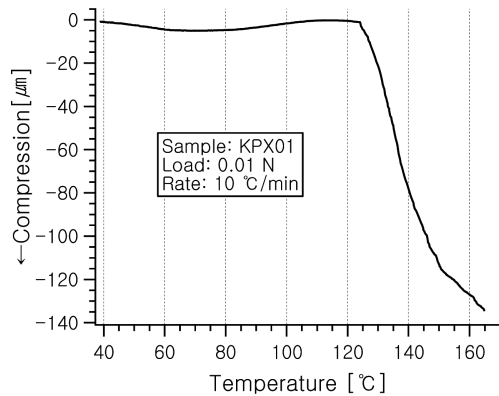


Figure 1. TMA thermogram of the OC-RPUF sample.

하여 약간의 압축이 이루어지지만 80°C부터는 샘플 내부 공기의 가열 또는 셀을 구성하는 벽면 곡률 탄성에 의하여 오히려 치수 팽창이 일어나게 된다. 그러나  $T_g$ 를 넘어선 125°C 이상의 온도에서는 급격한 압축 변형이 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 셀 구조를 이루는 고분자들의  $T_g$  이상에서의 유동성에 따른 곡률 탄성의 완화에 의한 것으로 생각된다. 따라서 이러한 사실을 앞의 DSC의 결과와 함께 생각할 때, 압축응력 해소를 위한 적절한 온도 범위는 120~150°C 정도의 온도로 판단할 수 있다.

또한 VIP 제품의 두께는 심재의 두께에 거의 의존하게 되므로 OC-RPUF 샘플을 어느 정도까지 압축하는 것이 적절한 것이냐에 대한 문제도 주요 관심사가 된다. Figure 2에는 UTM을 이용하여 상온에서 시험한 샘플의 압축응력-압축변형의 관계를 나타낸다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 샘플은 압축신율 10% 정도에서 항복압축 응력 약 0.36 MPa를 나타내는 전형적인 탄성체 품의 모습을 나타낸다. 또한 75%의 압축율에서 셀의 상하 벽면이 맞닿게 되어 일어나는 고밀도화(densification)가 시작된다. 이로부터 상온에서 75%까지는 항복응력 정도의 매우 낮은 압축응력으로도 쉽게 압축할 수 있으나, 최대한 압축할 수 있는 90% 압축율에 필요한 응력은

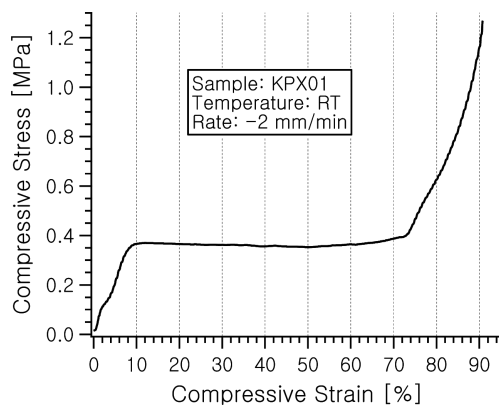


Figure 2. Compressive stress-compressive strain curve of the OC-RPUF sample.

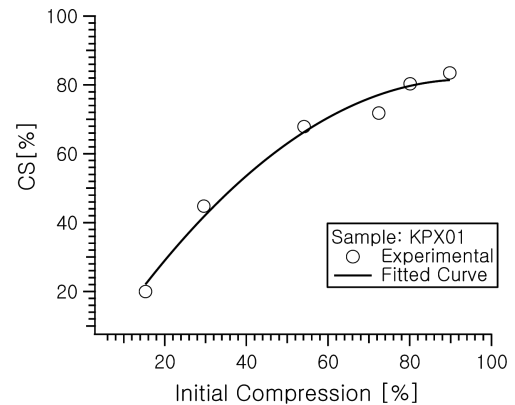


Figure 3. Change of the compression set of the OC-RPUF sample as a function of various initial compression at room temperature.

상대적으로 매우 큰 압력이 필요함을 알 수 있다.

한편 같은 OC-RPUF 샘플에 대하여 상온에서의 초기 압축율에 대한 회복율을 나타내는 CS 값의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 초기 압축율이 50% 이하로 적을 때는 초기 압축율에 대하여 CS값이 선형적으로 증가하지만 그 이상의 압축율에 대해서는 비선형적으로 변하고 있음을 알 수 있다. 또한 만들어진 20 mm 두께의 샘플은 최대 2 mm (~90%) 정도까지 압축 가능하지만 Figure 2에서 보듯이 75% 압축 응력에 대해 3.5배 이상의 압축 응력이 필요하며, 이때의 CS 값은 82%로 측정되었다. 이러한 사실로부터 상온에서의 기계적인 압축은 최대한 90%까지 압축이 가능하지만 이러한 경우라도 18% 정도의 변형 회복은 감수해야 한다는 것을 나타낸다고 말할 수 있다.

이렇게 상온에서 최대한 압축된 샘플은 상온 상태에서는 82%의 CS값을 유지하지만 온도가 달라지면 열에너지를 흡수한 샘플이 치수회복을 하게 되는 것을 Figure 4에 나타내었다. 그림은 초기 20 mm 두께의 샘플이 상온에서 90% 압축되었다가 자연 회복된 두께 ~3.6 mm를 초기 값 0으로 두고 0.01 N의 일정 하중 하에서의 온도에 따른 TMA에서의 치수 변화

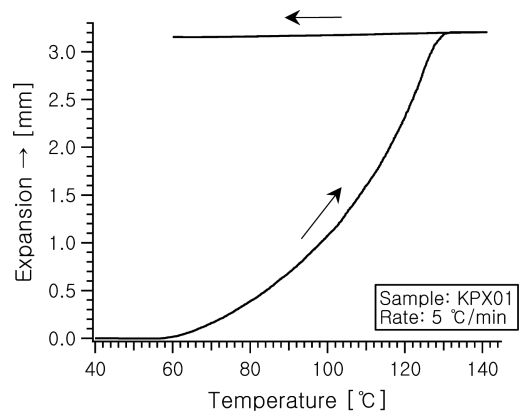
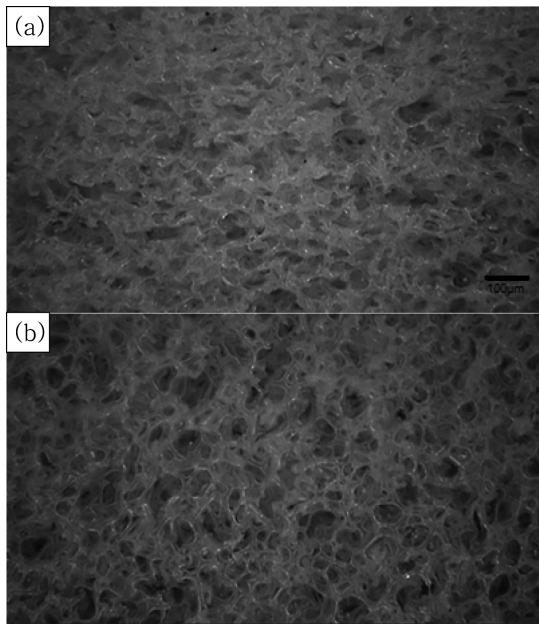


Figure 4. TMA thermogram of the OC-RPUF sample restored after 90% initial compression at room temperature.

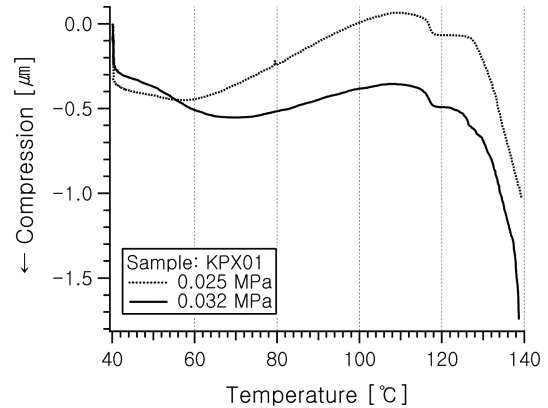


**Figure 5.** Optical micrographs of the OC-RPUF samples: (a) restored after 90% initial compression at room temperature, (b) sample cooled after heating up to 140°C of sample (a).

를 나타낸 것이다. 그림으로부터 보아 잘 알 수 있듯이 상온에서 극한까지 압축된 샘플이라 하더라도 온도가 약 130°C까지 상승하면 거의 3.4 mm까지 두께 회복을 하게 되며 이후에는 상온으로 냉각되어도 회복된 두께를 유지하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 상온에서 90%까지 압축된 샘플도 온도 변화에 의하여 최대 2배 정도까지 두께 팽창이 일어나므로 일정한 VIP 두께를 유지하기 위한 진공압력이 필요하다는 사실을 나타낸다.

Figure 5에 보이는 사진은 Figure 4에서의 과정을 거치면서 변화하는 셀 구조의 변화를 알아보기 위하여 시험 전후의 현미경 사진을 나타낸 것이다. 즉, Figure 5(a)에서 보이는 사진은 상온에서 90% 압축하였다가 자연 회복한 샘플의 압축방향의 단면을 나타낸 것이며, Figure 5(b)는 Figure 5(a)의 샘플을 상온서부터 140°C까지 승온 시켰다가 상온으로 다시 자연 냉각시킨 샘플의 단면을 나타낸 것이다. 예상한 대로 Figure 5(a)에서는 셀 형상이 좌우로 크게 일그러진 형태를 보이고 있으나, Figure 5(b)에서는 셀 형상이 원래 상태로 많이 복원되었음을 확인할 수 있다.

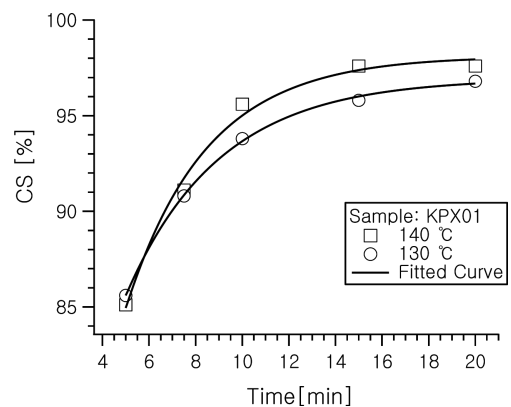
한편 Figure 6에서는 상온에서 90% 압축되었다가 자연 회복된 샘플이 일정 하중 하에서 온도 변화에 따라 어떻게 치수가 변화하는지를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 초기에는 인가된 하중에 의하여 0.35 µm 정도로 길이가 줄어들지만, 0.025 MPa의 하중압력에서는 110°C 부근에서 원래 길이로 회복된다. 그러나 0.032 MPa의 하중압력에서는 115°C 정도에서 보이는 최대 길이의 회복에서도 하중이 인가되지 않았을 때의 원래 길이로 회복할 수 없음을 알 수 있다. 이러한



**Figure 6.** TMA thermograms of the OC-RPUF sample restored after 90% initial compression at room temperature: (a) with 0.025 MPa, (b) with 0.032 MPa.

사실은 VIP 제조 시의 진공 압력 조건이 0.03 MPa 이상이면, 온도가 상승하더라도 상온에서 압축된 원래 길이의 압축 회복은 일어나지 않는다는 사실을 말해 준다. 또한 이렇게 상온 압축 후에 회복된 샘플을 재압축하는 과정은 매우 낮은 압축 응력에서도 쉽게 이루어질 수 있으며, 이것은 초기 압축 시에 셀 벽을 이루는 구조의 근본적인 영구변화가 이미 일어났음을 보여주는 현상이라 할 수 있다.

한편 Figure 7에서는 초기 90%로 압축된 상태에서 130 및 140°C의 온도에서 열처리 (annealing) 시간에 따른 CS 값의 변화를 나타낸다. 그림에서 보아 분명히 알 수 있듯이 CS 값은 처리온도가 높을수록 더 빨리 증가하며, 응력완화 시간이 길어질수록 지수적으로 증가하여 일정 값으로 접근하는 것을 알 수 있다. 또한 두 온도 모두에서 약 15분이 경과하면 CS 값이 95% 이상으로 일정해 지는 것을 볼 수 있다. 이러한 사실로부터 초기 압축 상태에서 130~140°C의 온도에 20분 이상 열처리한 샘플은 압축 시의 응력을 거의 해소하게 되므로, VIP 제작 후에도 온도 변화에 대한 치수 변화가 크게 없을 것으로 판단 할 수 있다.



**Figure 7.** CS% changes of the OC-RPUF sample as a function of annealing time as it is 90% compressed state at 130 and 140°C.

지금까지의 사실들을 종합하여 생각할 때, 본 연구에서 사용된 OC-RPUF 샘플을 VIP용의 심재로 사용하기 위한 치수 안정성을 확보하기 위하여서는, 상온에서 최대한 압축하는 과정 및 이렇게 압축된 상태에서 130~140°C의 온도 구간에서 약 20분 정도의 열처리 과정이 기본적으로 반드시 필요함을 알 수 있다.

## Conclusion

기계적으로 압축된 개방기포형 경질 폴리우레탄 폼(OC-RPUF)을 진공단열재용의 심재로 사용하기 위하여 필요한 치수 안정성에 관한 연구를 진행하였다. CS 측정 및 DSC와 TMA를 이용하여 열-기계적 처리 과정에서의 압축응력 해소에 관한 연구의 결과로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 사용된 OC-RPUF 샘플의 열에 의한 기계적인 셀 구조의 형상 변형은 120°C 이상의 온도에서 발생하는 것으로 나타났다.
2. 사용된 OC-RPUF 샘플은 약 10%의 압축변형에서 0.35 MPa의 항복응력을 나타내며, 75% 압축 변형율에서 부터는 고밀도화가 진행되는 것으로 나타났다.
3. 상온에서 최대 90%까지 압축된 샘플은 자연 회복 시 약 82%의 압축영구줄음을 나타내었으나, 130°C 정도로 온도 상승 시에는 압축되었던 두께의 약 2배까지 두께 팽창이 일어나지만, 0.03 MPa 이상의 압축 응력이 지속적으로 가해지는 경우에는 온도가 상승하여도 상온에서 압축되었던 원래 길이 이상으로 팽창되지 않음을 알 수 있었다.
4. 사용된 OC-RPUF 샘플을 VIP용의 심재로 사용하기 위한 치수 안정성을 확보하기 위한 적정 조건으로서, 상온에서 최대한 압축하는 과정 및 압축된 상태에서 130~140°C의 온도 구간에서 약 20분 정도의 열처리 과정이 반드시 필요함을 알 수 있었다.

## References

1. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2<sup>nd</sup> ed, Hanser Publishers, N. Y., **Ch. 6**, 247 (1993).
2. M. Szycher, "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC Press, N. Y., **Ch. 8**, 1 (1999).
3. D. Randall and S. Lee, "The polyurethanes book", John Wiley & Sons, Ltd., N. Y., **Ch. 15**, 229 (2002).
4. K. Yoshida, "Polyurethane and Related Foams", CRC Press, FL, **Ch. 4**, 65 (2007).
5. U. Henri, "Chemistry and Technology of Isocyanate", John Wiley & Sons, N. Y., **Ch. 2**, 469 (1996).
6. A. Biedermann, C. Kudoke, A. Merten, E. Minogue, U. Rotermund, H.-P. Ebert, U. Heinemann, J. Fricke, and H. Seifert, "Analysis of Heat Transfer Mechanisms in Polyurethane Rigid Foam", *J. Cellular Plast.*, **37**, 467 (2001).
7. T. Widya and C. W. Macosko, "Nanoclay-Modified Rigid Polyurethane Foam", *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **44**, 897 (2005).
8. Takeda Chemical Industries, Ltd, "Production and Use of Open Cell Rigid Polyurethane Foam", *U.S Patent No. 5,350,777* (1999).
9. X. D. Zhang, H. T. Davis, and C. W. Macosko, "A New Cell Opening Mechanism in Flexible Polyurethane Foam", *J. Cellular Plast.*, **35**, 458 (1999).
10. J. Fricke, U. Heinemann, and H. P. Ebert, "Vacuum insulation panels - From research to market", *Vacuum*, **82**, 680 (2008).
11. Samsung Electronics Co. Ltd., "Open Cell Rigid Polyurethane Foam and Method for Producing the Same and Method for Making Vacuum Insulation Panel Using Same", *U.S Patent No. 5,889,067* (1999).
12. T. Heinemann and W. Klan, "Fine Cell, Water-Blown Rigid Polyurethane Foams", *U.S 2005/0014857 A1* (2005).
13. J.-W. Wu and H.-S. Chu, "Heat transfer in open cell polyurethane foam insulation", *Heat Mass Transfer*, **34**, 247 (1998).