

## 초미세 발포 성형 고분자 물질의 열전달 모델링

문병기\* · 차성운\*\* · 오세웅\*\*\*

### Thermal modeling of microcellular foamed polymer matrix

Byeong Gi Moon, Sung Woon Cha and Sei woong Oh

**Key Words:** Microcellular Foaming Process(초미세 발포 성형), Insulator(단열재), Thermal Conductivity(열전도도)

#### Abstract

By the means of microcellular foaming, we can make polymers with  $10\mu\text{m}$  sized gas bubbles. After the  $\text{CO}_2$  gas bubbles solve, diffuse and leave the polymer matrix, the thermal properties of polymer matrix are changed. Expecially, thermal conductivity becomes low. So, the polymer matrixes with gas bubbles can be used as insulator. In this paper, we make model after microcellular foamed polymer matrix to know the change of thermal properties. Most of all, the purpose of this paper is the microcellular foamed polymer matrix's availability as a insulator. Beside of thermal properties, the surface of microcellular foamed polymer is polished and easy to be colored. Above all, the mechanical properties are better than the other insulator. So, microcellular foamed polymer can be used as exterior of building or it can be replaced as a tile.

#### 1. 서론

1970년대의 석유파동과 최근의 Gulf 전쟁 등의 불안정한 정세로 인하여 세계각국은 에너지의 중요성을 절실히 인식하게 되었다. 특히 대부분의 에너지를 수입하는 우리나라의 실정에서는 에너지 절약이 더욱 중요하다고 할 수 있다. 에너지 절약사업 중에서 건물 부분이 차지하는 에너지 절약 효과는 막중하다. 특히 우리나라의 전체 에너지의 사용량 중 주거부분이 차지하는 비율은 36%에 이르고 있으며, 이중 많은 양의 에너지가 열관리 및 보존 방법의 문제로 손실되고 있음을 볼 때 건축물의 에너지의 효과적인 절약은 그 파급효과가 매우 크다. 건물부분의 에너지 소비를

줄이기 위하여 가장 중요한 것은 설계초기 단계에서부터 에너지 절약 요소를 충분히 고려하여 설계하는 것이 효과적이며 건물의 열손실을 방지하기 위한 수단으로 사용되는 단열재는 중요한 설계요소라 하겠다. 현재 주로 사용되고 있는 단열재의 종류로는 유기질 단열재로서 발포 폴리스티렌, 경질우레탄, 요소 발포, 발포 폴리에틸렌 등이 있으며 무기 단열재로는 유리면, 암면, 규산칼슘, 페라이트, 질석 등이 있다.

Polycarbonate를  $\text{CO}_2$ 가스로 발포한 소재는  $\text{CO}_2$ 의 확산 침투현상에 의하여 열전도율의 특성이 변화한다. 이번 논문에서는 여러 가지 Modeling을 통하여, Polycarbonate를 발포시킴으로써 열전달특성을 예측한다.

#### 2. 이론

##### 2.1 초미세 발포

고압력실에 고분자 시편을 넣은 뒤 압력과 온

\* 연세대학교 정보저장공학협동과 대학원

\*\* 연세대학교 기계전자공학부

\*\*\* 연세대학교 기계공학과 대학원

도를 조절하여 고압력실 내의 CO<sub>2</sub>가스를 초임계 상태로 만든다. 그러면 고압력실내의 CO<sub>2</sub>유체가 고분자 재료 안으로 흡수되어 어느 시간이 지나면 더 이상 유체가 들어가지 않는 포화상태가 된다. 포화가 된 고분자 시편을 꺼내어 특정온도와 대기압 속에 놓아두면 용해도가 낮아져서 고분자 재료 안에 들어있던 CO<sub>2</sub> 유체가 가스의 형태로 발포하게 된다. 압력과 온도차이에 의한 열역학적 불안정 상태를 안정상태로 만들기 위해서 일어나는 현상이기 때문에 고분자 시편 전체에 걸쳐 균일한 기포크기를 갖는 기포가 생기게 된다. 이 현상을 핵생성이라고 한다. 이 고분자 시편을 고분자/가스 시스템의 유리 전이 온도보다 약간 높은 온도로 유지되고 있는 heating oven 또는 water bath에 넣어 foaming시킨다. 핵생성된 기포가 정해진 뒤에는 더 이상의 성장이 없도록 하기 위해서 고분자 시편을 quenching시켜준다.

## 2.2 열전도의 개념

한 물체 안에 온도구배가 존재한다면 고온부분에서 저온부분으로 에너지가 전달된다. 이때 열은 전도에 의해서 전달되고, 단위면적당 열전달율은 면적에 수직인 방향의 온도구배에 비례한다.

$$q = -kA \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{식(1)}$$

여기서 q는 열전달율이고  $\frac{\partial T}{\partial x}$ 는 열이 전달되는 방향으로의 온도구배이다. 상수 k를 물질의 열전도 계수(thermal conductivity)라고 부르고 음의 부호는 열역학 제2법칙을 만족시키기 위하여 붙여준 것이다. 위의 식을 Fourier의 열전도 법칙이라 부르며 열전도 계수를 정의하는 공식이다.

## 2.3 열전도 계수

Fourier법칙으로부터 열전도 계수는 다음과 같이 정의된다.

$$k = \frac{q \cdot \Delta x}{\Delta T} \quad \text{식(2)}$$

일반적으로 고체의 열전도계수는 액체의 열전도 계수 보다 크고, 액체의 열전도계수는 기체의 그것보다 훨씬 더 크다. 이 경향은 주로 두 상태에 대한 분자간의 간격 차이에 기인한다.

## 3. 모델링

초미세 발포공법으로 제작된 고분자재료는 그 기포의 크기가 일정하다. 그러므로, 일정한 형태의 연속된 기포로 모델링이 가능하다. 우선 열전달의 3가지 방법 중, 우선 복사에 대한 영향을 생각해보면, Figure 1.의 모델링에서 상단과 하단의 온도차가 상온에서 1°C 라고 하고 conduction과 radiation에 의한 열전달량을 비교해 보겠다.

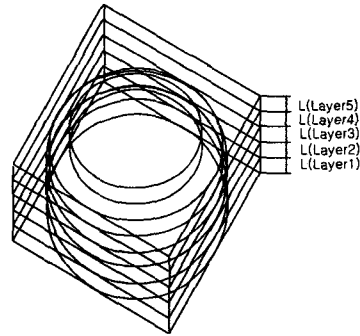


Figure 1. The hemisphere modeling

먼저 단위 면적에 대한 conduction에 의한 열전달량을 구해보면, 다음과 같다.

$$Q = -kA \frac{\Delta T}{L} = 0.0335 \times 1 \times \frac{1}{10^{-6}} = 33500 \text{ (W)}$$

가 된다.

단위 면적에 대한 radiation에 의한 열전달량을 구해보면,

$$Q = AF_{12}\alpha(T_1^4 - T_2^4) = 1 \times \frac{1}{2} \times 5.6697 \times 10^{-8} \times (300^4 - 299^4) = 6.09 \text{ (W)}$$

가 된다. 그러므로, conduction에 의한 열전달량이 radiation에 의한 열전달량보다 5000배 이상 크고, 실제 계에서의 온도차는 위의 양보다 훨씬 작으므로, 온도차에 큰 영향을 받는 radiation에 의한 열전달량은 무시할 수 있다.

이번에는 Convection에 의한 열전달량을 고려해 보겠다. 기포내의 Convection은 Natural Convection이며, 운동할 수 있는 범위가 1μm에 지나지 않으므로, Boundary Layer내에서 열전달이 일어남을 알 수 있다. Figure 1.과 같이 사각형으로

modeling하고 상온에서의 열물성치를 사용하면,

$$Re = \frac{[(-\frac{4\rho}{\rho}g)L]^{\frac{1}{2}} L}{\nu}$$

$$= \frac{[\frac{13}{800} \times 9.81 \times 0.1 \times 10^{-6}]^{\frac{1}{2}} 10^{-6}}{0.549 \times 10^{-4}}$$

$$= 2.3 \times 10^{-6}$$

이므로,

$$Nu = Re^{0.65} \times 0.17 = 3.7 \times 10^{-5}$$

이 된다.

$$\therefore h = \frac{Nu \times k}{L} = \frac{3.7 \times 10^{-5} \times 0.018}{10^{-6}} = 0.666$$

radiation에서와 같이 상온에서 1°C 차이가 난다고 하면,

$$Q = 1 \times 0.666 = 0.666 \text{ (W)}$$

이므로, radiation에서와 마찬가지로, convection에 의한 열전달량은 이번 모델링에서 무시할 수 있다.

그러므로, 위의 기포는 열전도에 의한 열전달량만을 고려하여 다음과 같이 모델링을 한다. 모델링은 1차원 전도 모델로 하며, 그 형태는 크게 구형 모델과 박스형 모델로 나누어지며, 구형 모델은 독립모델과 간섭모델로 나뉜다. 독립모델은 각각의 기포는 1개의 독립된 박스에 다른 기포의 간섭 없이 존재하며, 이 경우에는 기포가 전체 고분자 물질을 차지하는 부피 분율이 52.8%가 최대가 된다. 52.8%이상의 경우에는 각각의 기포가 서로 다른 박스의 모서리 부분을 간섭하는 형태로 모델링하며, 이 경우에는, 68.5%까지의 부피 분율이 가능하다. 또 다른 모델은 구의 형태가 아닌, 박스형태로 기포를 모델링하여, 0%-99.9%까지의 부피분율을 가질 수 있는 모델링이다.

먼저, 구 형태의 모델링에 의하여 구하여 본다. Polycarbonate내에 CO<sub>2</sub>가스로 발포한 소재내의 기포는 Figure 1.과 같이 사각형의 집합형태로 모델링한다. 수평방향으로의 온도구배는 없으며, 수직방향으로의 온도구배만이 존재한다. Figure 1.모델로 Thermo-Circuit를 구성한다.

열물성치는 CO<sub>2</sub>가스의 경우 300K에서의 물성치를 사용한다.

Polycarbonate의 Thermal Conductivity  $k_1 = 0.19 \text{ (W/mK)}$ 이며 CO<sub>2</sub> 가스의 Thermal Conductivity  $k_2 = 0.01810 \text{ (W/mK)}$ 이다.

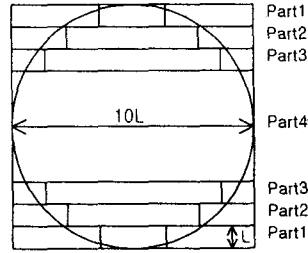


Figure 2. The layer1 modeling

Layer1의 단면에 대한 모델링은 Figure 2.와 같이 직사각형의 형태의 집합으로 한다.

Part1에 대한 Thermal Resistance를 구하여 보면,

$$R_1 = L \left( \frac{1}{k_1 A_1 + k_2 A_2} \right) \quad \text{식(3)}$$

A는 Layer 깊이 L에 대하여 생각하므로,  $A_1 = 6L^2$ ,  $A_2 = 4L^2$ 가 된다.

$$R_1 = \frac{1}{(6k_1 + 4k_2)L}$$

$$= \frac{1}{(6 \times 0.19 + 4 \times 0.0181)L}$$

$$= \frac{0.8248}{L} \text{ (K/W)}$$

Part2에 대한 Thermal Resistance를 구하여 보면,

$$R_2 = L \left( \frac{1}{k_1 A_1 + k_2 A_2} \right) \quad \text{식(4)}$$

A는 단위 깊이에 대하여 생각하므로,  $A_1 = 4L^2$ ,  $A_2 = 6L^2$ 가 된다.

$$\therefore R_2 = \frac{1}{(4k_1 + 6k_2)L}$$

$$= \frac{1}{(4 \times 0.19 + 6 \times 0.0181)L}$$

$$= \frac{1.1513}{L} \text{ (K/W)}$$

Part3에 대한 Thermal Resistance를 구하여 보면,

$$R_3 = L \left( \frac{1}{k_1 A_1 + k_2 A_2} \right) \quad \text{식(5)}$$

A는 단위 깊이에 대하여 생각하므로,  $A_1 = 2L^2$ ,  $A_2 = 8L^2$ 이 된다.

$$\therefore R_3 = \frac{1}{(2k_1 + 8k_2)L}$$

$$= \frac{1}{(2 \times 0.19 + 8 \times 0.0181)L}$$

$$= \frac{1.9055}{L} \text{ (K/W)}$$

Part4에 대한 Thermal Resistance를 구하여 보면,

$$R_4 = L \left( \frac{1}{k_1 A_1 + k_2 A_2} \right) \quad \text{식(6)}$$

A는 단위 깊이에 대하여 생각하므로,  $A_1 = 0$ ,

$A_2=10L^2$  이 된다.

$$R_4 = \frac{1}{(0k_1 + 10k_2)L} = \frac{1}{(10 \times 0.0181)L}$$

$$= \frac{5.5249}{L} (K/W)$$

$$R_{Layer1} = 2R_1 + 2R_2 + 2R_3 + 4R_4 = 29.8628/L(K/W)$$

가 된다.

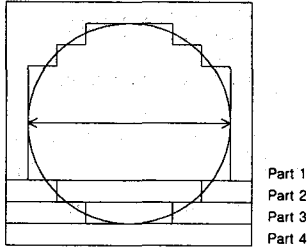


Figure 3. The layer4 modeling

Layer4에 대한 Thermal Resistance를 구하여 보면, 같은 방법에 의하여,

$$R_{Layer4} = 4R_1 + 2R_2 + 2R_3 + 2R_4 = 12.6268/L(K/W)$$

가 된다.

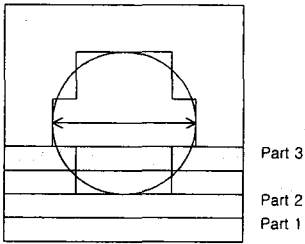


Figure 4. The layer5 modeling

Layer5에 대한 Thermal Resistance를 구하여 보면,

$$R_{Layer5} = 4R_1 + 4R_2 + 2R_3 = 8.36/L(K/W)$$

가 된다.

$$\therefore \text{Total Thermal Resistance}$$

$$= \frac{1}{(6/R_{Layer1} + 2/R_{Layer4} + 2/R_{Layer5})}$$

$$= 1.67/L(K/W)$$

$$\therefore k = 0.060 (W/mK)$$

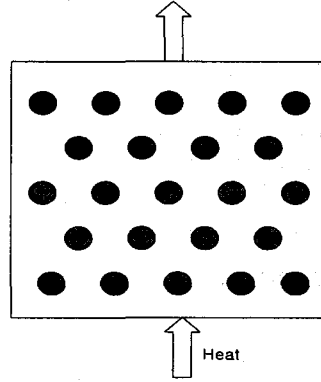


Figure 5. The system modeling

Polycarbonate내에 CO<sub>2</sub>가스로 발포한 소재의 SEM사진은 Figure. 6과 같고, 한 cell의 지름은 1 μm이다. Cell Density는 1012(Number/cm<sup>3</sup>)이다. 단위면적당 기포의 수는 108(Number/m<sup>2</sup>)이 된다. 그러므로, Figure 5.와 같이 모델링하면, 단위길이당 한 행의 기포의 수는104(Number/cm)가 된다.

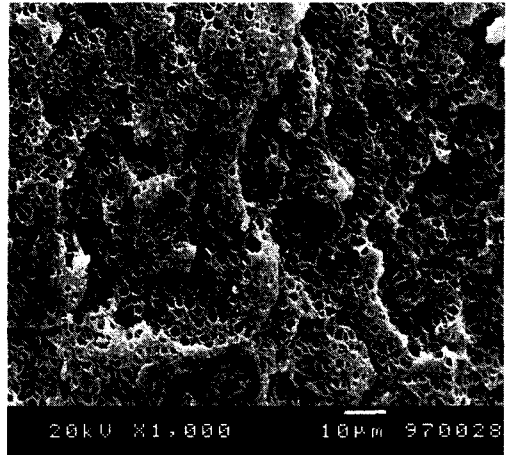


Figure 6. The foamed Polycarbonate by CO<sub>2</sub> gas

그러므로, 한 행에 대한 Total Thermal Resistance는 다음과 같이 계산된다.

$$R_{행} = \frac{L}{k_{기포}A_{기포} + k_1A_1}$$

$$= \frac{10^{-6}}{0.0452 \times 10^{-2}} = 0.0022 (K/W)$$

$$k_{행} = \frac{10^{-4}}{0.0022} = 0.0452 (W/mK) = k_{전체} \quad \text{식(7)}$$

가 된다.

각 기포의 크기(Cell Size)와 기포의 밀도(Cell

Density)에 따라 그 값이 변한다. 이 전체 판에 대한 열전달율의 계산은 소프트웨어를 통하여 계산된다.

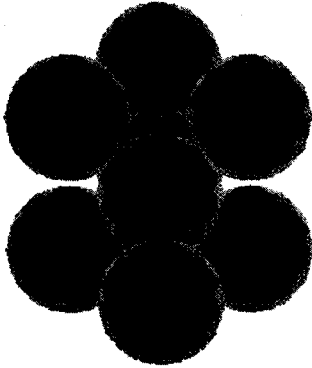


Figure 7. The interfered sphere modeling

앞에서 언급한 바와 같이 구형 모델링은 52.8%까지만 가능하며, 이 모델링은 서로 간섭하는 구의 형태로 68.5%까지 확장 가능하다.

이 모델링은 Figure 7.과 같이 구의 외부의 박스가 다른 구에 의하여, 간섭당하는 형태이다.

이 모델의 단면은 Figure 8.과 같으며, 이는 앞의 구 형태의 모델링과 같이 각 layer에 대한 열전도율을 병렬구조의 thermal circuit으로 구성하고, 각 layer를 직렬 구조로 연결하는 3차원 modelling으로써 전체 열전달율을 구해낼 수 있다.

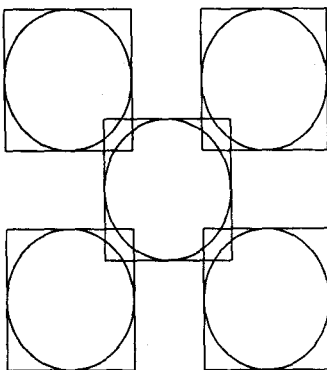


Figure 8. The cross section interfered sphere model

앞선 구형 모델링들은 각각 0~52.8%와 52.8%~68.5%까지의 기포의 부피분율을 표현할 수 있지만, 그 이상의 경우는 이미 모든 구가 겹치

게되므로, 구의 형태를 보존하는 모델링은 불가능하다.

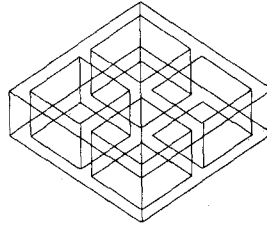


Figure 9. The cube model

그러므로, 이 경우에는 정육면체에서 각 경계를 t로 하는 box형으로 모델링한다.

이 경우에도 각 layer에 대하여, thermal circuit을 구성하여, 전체 계의 열전달율을 구해낼 수 있다.

#### 4. 모델링 결과

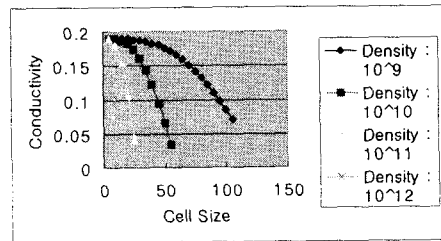


Figure 10. Conductivity of sphere modeling

Figure 10.은 구형 모델링의 경우 52.8%까지의 경우에는 독립구의 모델을 사용하였으며, 이후부터 68.5%까지는 서로 간섭한 경우의 모델링을 사용한 것이다. 각 선은 cell density가 일정한 경우, Cell size가 커지는 경우 즉, gas의 양이 많아지는 것이다.

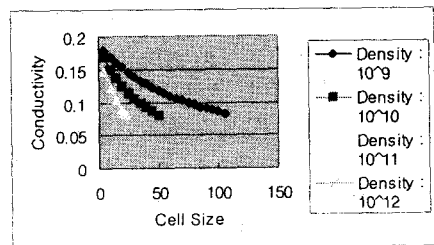


Figure 11. Conductivity of box modeling

Figure 11.은 box형 모델을 이용하여 열전도율을 예측한 것으로 cell의 형상보다는 cell의 size에

중점을 둔 모델이다. 위의 모델과 마찬가지로, 각 선은 cell density가 일정한 경우, gas의 bubble의 크기가 커질 때의 열전도율을 그린 것이다.

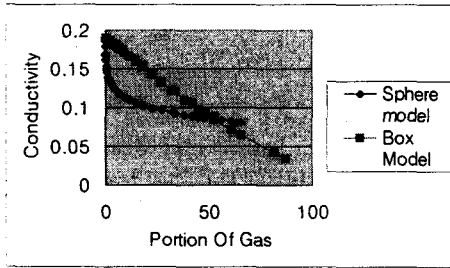


Figure 12. Comparison conductivity by gas volume ratio

Figure 12.는 gas가 전체 고분자 물질에서 차지하는 부피 비율에 따른 열전도율의 변화를 나타낸 그래프로서, 열전도율이 낮은 가스의 비율이 커짐에 따라, 열전도율이 감소하는 것을 알 수 있다.

## 5. 결론

가스의 양이 많아짐에 따라, 열전도율이 작아지는 것을 알 수 있다. 구형상의 경우에는 가스의 양이 0-15%차지 할 때 급격히 열전도율이 떨어지다가, 차츰 열전도율의 변화가 적어지는 것을 알 수 있다. 그러나, 형상의 한계로 인하여, 68.5%이상의 부피비율을 갖는 경우의 모델링이 불가능하다. box형상의 경우에는, 그 형상의 단순함에 의하여, 가스의 양에 따라, 거의 일정하게 선형적으로 열전도율이 변하는 것을 볼 수 있다.

두 모델링에서 최대오차는 가스의 비율이 12%에서 33.6%의 에러율을 나타내며, 그 차이는 0.059(W/mK)이다. 두 모델을 통하여, 각종의 고분자 물질에 대하여, 각종의 가스 비율에 따른 열전도율을 예측할 수 있다. 또한, 실제 초미세 발포공법에 의한 단열재의 경우 가스의 부피 비율이 10%미만이다. 초미세 발포공법을 통하여 만들어진 단열재는 Cell Density가 1012이며, Cell Size가 10 $\mu$ m인 경우, 위의 모델을 통하여 예측한 결과, 열전달율이 0.02(W/mK)가 되며, 이 값은 현재 사용중인 고분자 일반 발포 공법으로 만들어진 polyurethane의 열전달율 값인 0.026(W/mK)나 polystyrene의 열전달율 값인 0.028(W/mK)과 비교하였을 때, 그 열전달율은 약 20% 정도 작아지

며, 부수적으로 뛰어난 표면 품위와 강도를 유지할 수 있다. 또한 기포의 크기가 10 $\mu$ m이므로, 이 크기는 크랙의 발생을 막을 수 있다. 건물 내부에서 단열재에 크랙이 생긴 경우 그 크랙을 통한 부수적인 열손실을 막을 수 있는 장점에 갖게 되며, 화재시에 일반인 발포공법으로 만들어진 단열재의 경우 발생하는 유해 가스도 발생하지 않는다. 그러므로, 초미세 발포공법으로 만들어진 단열재는 기존의 발포공법으로 만들어진 단열재를 대체할 수 있는 획기적인 단열재이다.

## 참고문헌

- (1) Cha.S.W., "A Microcellular Foaming/Forming Process Performed at Ambient Temperature and a Supermicrocellular Foaming Process", Ph.D. Thesis, Department of Mechanical Engineering, MIT, 1994.
- (2) 민보근, "압출발포폴리스티렌 단열재의 열전도율에 관한 실험적 연구", 석사학위논문, 연세대학교 산업대학원 화학공학전공, 1995.
- (3) A.F.Mills, "Basic Heat And Mass Transfer", IRWIN Pub. Co., 1995.
- (4) Pieter A. VanderWerf, Stephen J. Feige, Paula Chammas, Lionel A. Lemay, "Insulating Concrete Forms for Residential Design and Construction", McGraw-Hill, 1997.
- (5) Francis Abbott Waldman, "The Processing of Microcellular Foam", S.M. Thesis, Department of Mechanical Engineering, MIT, 1982.