

극저온용 폴리우레탄 폼에 미치는 케블라 펄프의 영향

오중호·배진호·이제명[†]
부산대학교 조선해양공학과

The Effects of Kevlar Pulp on Polyurethane Foam for Cryogenic Temperature

Jong-Ho Oh·Jin-Ho Bae·Jae-Myung Lee[†]
Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan National University

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Polyurethane foam has excellent mechanical strength and insulation performance, and has been adopted as an insulation material for -163°C liquefied natural gas carrier. In this study, Kevlar Polyurethane Foams(K-PUF) were synthesized by adding Kevlar pulp with excellent mechanical strength for the purpose of improving the performance of existing polyurethane foam. Since polyurethane foam has mechanical performance depending on the proportions of Kevlar pulp added, the mechanical strength of the K-PUF with ratios of fiber(0.2wt.%, 0.4wt.%, 0.6wt.%, 0.8wt.% and 1.0wt.%) was evaluated. The compression tests were performed on the 4 different temperatures(20°C , -50°C , -110°C and -163°C) in consideration of the environmental characteristics as a cryogenic insulation used in LNG carrier. Besides, the effects of the fiber addition on polyurethane foam with closed cell structure were evaluated in a phenomenological approach through SEM analysis. All the results were compared to Neat-polyurethane foam. As a results, 0.8wt.% K-PUF showed the improved mechanical strength, and the addition of Kevlar pulp in a certain ratio improves the mechanical performance by enhancing the compression resistance.

Keywords : Liquefied natural gas(액화천연가스), Kevlar-polyurethane foam(케블라-폴리우레탄 폼), Cryogenic environment(극저온 환경), Compression behavior(압축거동)

1. 서 론

환경문제에 대한 국제해사기구(IMO, International Maritime Organization)의 대기오염 관련 규제강화로 선박운항 시 배출되는 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx)을 저감시키기 위한 노력이 계속되고 있다. 이에 따라 온실가스 배출 및 유해가스 감축 효과가 큰 천연가스의 수요가 증가하고 있으며 이를 연료로 사용하는 산업이 확산되고 있는 추세이다. 천연가스는 액화공정을 거쳐 액화천연가스(LNG, Liquefied Natural Gas)로 부피를 1/600로 줄인 뒤 액화천연가스 저장시스템을 통해 1.1bar의 압력과 -163°C 의 극저온 환경에서 운송된다. LNG와 직접 맞닿는 LNG 운반선의 저장시스템은 이러한 극한환경속에서 LNG 자중, 온도하중 및 유체 충격하중 등 사용수명 동안 지속적인 복합하중을 받게 된다. 장기간 작용하중의 누적으로 인해 구조 부재에 손상이 발생할 시 저장탱크 내부로 외부

열이 유입되어 LNG의 증발이 활성화됨에 따른 경제적 손실이 발생할 수 있으며 선체에 극저온 유체가 노출되어 극저온-취성파괴로 이어질 위험성이 있다.

상기 전술한 환경에 대응하기 위해 LNG 저장탱크의 단열재로 폴리우레탄 폼이 사용되고 있다. 폴리우레탄 폼은 기계적 성능이 우수할 뿐만 아니라 열전도도가 낮아 150°C 의 고온에서부터 -235°C 의 극저온까지 광범위한 온도영역에서 사용이 가능하다. 다공성 고분자 복합체인 폴리우레탄 폼은 내부기공의 크기 및 형태에 따라 기계적 성능이 크게 영향을 받기 때문에 이종재료의 첨가 시 폼의 셀 거동을 분석하는 것이 매우 중요하다(Liang & Shi 2010).

본 연구에서는 유리섬유보다 기계적 강도 및 열적 성능이 우수한 케블라 아라미드 섬유를 폼에 첨가하여 폼의 셀 구조에 나타나는 영향을 분석하였다. 아라미드 섬유는 미국 듀폰(Dupont)사에서 개발한 나일론 합성섬유로 강철의 1/5 무게

지만 강도는 강철보다 강하며 고내열성, 고탄성, 우수한 난연성을 지녀 군사, 항공·우주 등에 사용되고 있다.

과거 몇몇 연구자들에 의해 폴리우레탄 폼에 이종재료를 첨가하여 기계적 성능을 향상시키기 위한 연구가 지속적으로 보고되고 있다. Kuty & Nando (1991)은 Short-Kevlar fiber를 열가소성 폴리우레탄 폼에 첨가하여 상온에서 기계적 강도를 평가한 연구를 수행하였다. 이들 연구는 섬유와 Matrix사이 강한 접착조건을 위한 최적의 섬유길이, 중량비, 분산조건을 보고하였으며 인장시험 및 충격시험을 통해 섬유 함량이 증가할수록 강도가 향상된다는 것을 밝혔다. Semmes & Frances (2008)은 새로운 가공법을 적용한 Nano aramid fiber를 폴리우레탄 폼에 첨가하여 특정함량 범위 내에서는 밀도와 열전도도 등의 매개변수를 희생시키지 않고 인장강도, 압축강도를 향상시킨다고 밝혔다. 또한, 그들은 셀 벽에 안착된 섬유가 셀 사이를 연결하여 재료의 특성을 향상시킨다고 보고하였다. Pearson & Naguib (2017)은 Kevlar pulp, alumina micro fiber, PBO fiber를 첨가한 폴리우레탄 폼의 기계적/열적 성능을 평가하였다. 그 결과, 보강 섬유로 인해 열팽창계수 감소 및 동적 탄성을 증가에 기여한다고 보고하였다. Kim et al. (2018)은 경질 폴리우레탄 폼에 나노입자인 graphene oxide 및 graphite을 첨가하여 항복강도, 탄성계수 등 기계적 성능을 향상시킨 연구를 통해 각각 나노입자의 최적 중량비에 대해 보고하였다.

하지만 케블라 펄프를 첨가한 폴리우레탄 폼의 극저온에서의 성능 평가에 대한 연구는 찾아보기 힘들며, 해당 단열재의 배치환경을 고려한 저온에서의 기계적 평가는 거의 수행된 바가 없다. 이에 케블라 섬유를 첨가 합성한 케블라-폴리우레탄 폼(K-PUF: Kevlar-polyurethane foam)을 제작하여 재료시험 단위에서 온도 별 압축시험을 수행하였다. 또한, 섬유의 첨가량에 따라 첨가량을 0.2wt.%부터 1.0wt.%까지 달리하여 최적의 중량비(wt%; weight percent)를 획득 및 SEM 분석을 통해 pulp의 첨가에 따른 폼의 내부 셀 구조의 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험준비

2.1 시험편 제작

본 연구는 섬유의 첨가가 폴리우레탄 폼에 미치는 영향을 분석하기 위한 실험으로 케블라-폴리우레탄 폼을 제작하여 수행하였다. 제작에 사용된 케블라 아라미드 펄프의 재료 물성치는 Table 1에 나타내었다.

폴리올, 이소시아네이트, 발포제가 폴리우레탄 폼의 합성재료로 사용되었으며 100:116:5의 비율로 혼합되었다. 케블라 펄프는 혼합과정에서 설정한 중량비에 따라 첨가되었으며 Fig. 1에 K-PUF의 제작공정을 도시하였다.

먼저, 용액이 내재하고 있는 기공을 줄이고자 폴리올과 이소시아네이트 용액을 5°C로 예냉을 시킨 뒤 상대적으로 점도가 낮은 이소시아네이트 용액에 케블라 아라미드 펄프를 첨가하고

Table 1 Properties of Kevlar aramid pulp

| Kevlar aramid pulp properties | |
|-------------------------------|-------------|
| Composition | Para-aramid |
| Useful temperature range | -200~350°C |
| Standard nominal length | 0.5~1mm |
| Tensile strength | 3600MPa |
| Bulk density | 48.05~160.2 |

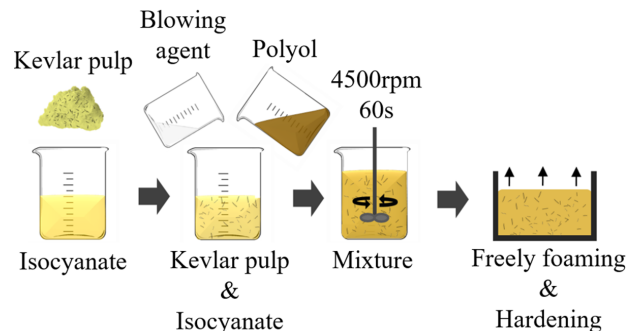


Fig. 1 Manufacturing process of Kevlar polyurethane foam

호모게나이저를 이용하여 용액을 혼합하였다. 이후, 섬유가 첨가된 혼합용액에 폴리올과 발포제를 넣고 4500rpm의 속도로 60초간 혼합하여 케블라-폴리우레탄 용액을 만들었다. 최종 혼합물은 개방형 박스틀(320×320×320mm³)에 부어져 24시간 자연발포 및 경화를 시켜 뒤 K-PUF Bulk를 제작하였다. 균일하게 혼합된 복합체의 제작을 위해 호모게나이저 사용 시 일정시간 및 동일속도에서 첨가제를 교반하여 공정 상 오차를 최소화하였다. 경화가 완료된 케블라 폴리우레탄폼은 한국산업규격(KS M ISO844)에 따라 50×50×25mm³크기의 압축시험 시험편으로 가공하였다. 압축응력 측정에 사용된 PUF의 평균 밀도를 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Density of polyurethane for compression test

| Type | Content (wt.%) | Density (kg/m ³) |
|----------|----------------|------------------------------|
| Neat-PUF | 0 | 170.8 |
| K-PUF | 0.2 | 173.2 |
| | 0.4 | 172.5 |
| | 0.6 | 173.6 |
| | 0.8 | 174.4 |
| | 1.0 | 171.3 |

2.2 시험장비 및 실험조건

소섬유의 케블라 펄프를 폴리우레탄 용액에 균일하게 혼합하기 위해 호모게나이저(T50-digital ULTRA-TURRAX, IKA)를 사용하였다. 그리고 주사현미경(FE-SEM SUPRA25, ZEISS)을 사용하여 케블라 폴리우레탄 폼의 셀 구조에 대해 형태학적 분석을 수행하였다. 본 연구의 압축시험은 온도의존성 파손특성을 가지는 폴리우레탄 폼의 기계적 강도를 평가하기 위해 극저온 압축시

험을 수행하였다. 극저온 챔버를 장착한 만능재료시험기 (KSU-5M, KYONGSONG)를 이용하여 4가지 온도범위(20°C, -50°C, -110°C, -163°C)에서 준정적 하중조건을 고려한 0.001/s의 변형률 속도로 진행하였다. 챔버 내 저온 환경은 액화질소 분사 및 자동 온도조절 장치를 통해 유지하였다. 제시한 온도범위에서의 압축시험은 시험편 내부의 열평형을 고려하여 챔버 내부 온도가 목표온도까지 도달한 시점을 기준으로 약 1시간 동안의 예비 냉각시간을 가진 뒤 시험하였다. Fig. 2는 극저온 챔버를 장착한 만능시험기 및 극저온 실험 사진을 보여준다.

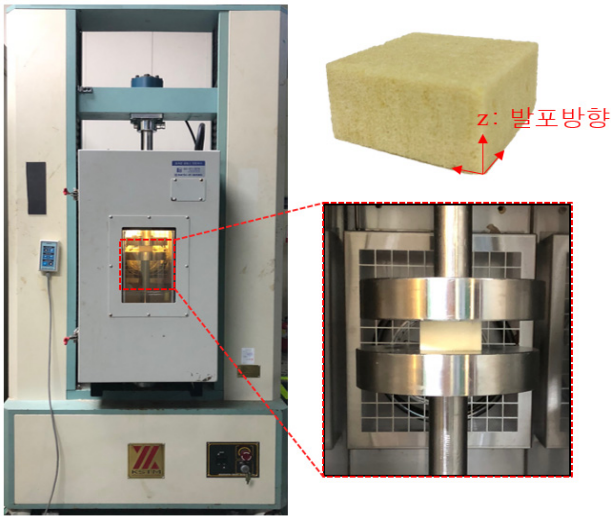


Fig. 2 Universal testing machine with cryogenic chamber and photographs of ambient test

3. 실험결과

3.1 압축시험 결과

4가지 온도범위(20°C, -50°C, -110°C, -163°C)에서 준정적 하중으로 수행된 압축시험 결과를 Table 3에 나타내었다. 압축하중은 폼의 발포방향에 따라 z축 방향으로 가해졌다. 시험 결과의 신뢰성을 확보하기 위해 시나리오에 따라 테스트는 각각 5번씩 반복하였으며 최대값과 최소값을 갖는 결과는 제외한 후 평균값을 사용하여 실험 오차를 줄였다.

Fig. 3은 케블라 펄프의 첨가량 변화에 따른 응력-변형률 곡선을 나타낸다. 온도와 변형률의 영향을 분석하기 위해 시험편의 상대변형 15%이하에 해당하는 최대응력을 압축강도로 정의하였다.

상온 압축시험 결과, 섬유의 함량이 1.0wt.%인 표본을 제외하고 0.2wt.%, 0.4wt.%, 0.6wt.%, 0.8wt.% K-PUF의 압축강도는 Neat-PUF보다 증가하였다. 가장 높은 강도를 지닌 PUF는 0.2wt.% K-PUF로 압축강도는 2.446MPa이며 Neat-PUF와 비교하였을 때 11.081% 증가하였다. 이후 섬유의 첨가량이 증가함에 따라 압축강도는 감소하여 1.0wt.% K-PUF는 Neat-PUF보다 9.31% 감소하였다.

Table 3 Compression test of Kevlar-polyurethane foam

| Temp. (°C) | Material | Content (wt.%) | Compressive strength (MPa) | Relative value (%) |
|------------|----------|----------------|----------------------------|--------------------|
| 20 | Neat-PUF | 0 | 2.202 | 100 |
| | K-PUF | 0.2 | 2.446 | 111.081 |
| | | 0.4 | 2.308 | 104.814 |
| | | 0.6 | 2.261 | 102.679 |
| | | 0.8 | 2.246 | 101.998 |
| -50 | Neat-PUF | 0 | 3.062 | 100 |
| | K-PUF | 0.2 | 3.563 | 116.362 |
| | | 0.4 | 3.339 | 109.046 |
| | | 0.6 | 2.884 | 94.187 |
| | | 0.8 | 3.292 | 107.511 |
| -110 | Neat-PUF | 0 | 4.505 | 100 |
| | K-PUF | 0.2 | 4.450 | 98.779 |
| | | 0.4 | 4.626 | 102.686 |
| | | 0.6 | 4.513 | 100.178 |
| | | 0.8 | 4.740 | 105.216 |
| -163 | Neat-PUF | 0 | 5.108 | 100 |
| | K-PUF | 0.2 | 5.563 | 108.915 |
| | | 0.4 | 5.183 | 101.475 |
| | | 0.6 | 5.291 | 103.589 |
| | | 0.8 | 6.535 | 127.945 |
| | | 1.0 | 4.481 | 87.731 |

-50°C에서 압축시험 결과, 상온에서와 같이 0.2wt.% K-PUF 표본에서 가장 높은 강도를 나타냈다. 이때 압축강도는 3.563MPa이고 Neat-PUF와 비교하여 16.362% 증가하였다. 가장 낮은 압축강도를 지닌 표본은 1.0wt.% K-PUF로 압축강도가 2.319MPa이며 24.265% 감소하였다. 하지만 섬유의 첨가량과 압축강도가 비례한 관계를 나타냈던 상온 압축시험 결과와 달리, 0.6wt.% K-PUF의 압축강도가 Neat-PUF보다 감소한 결과를 보였다. 이는 결합력이 강한 섬유의 특성으로 인한 것으로 분산성이 감소하여 폴리우레탄 폼 내 균일하게 분포되지 않아 발생한 것으로 판단된다.

-110°C에서의 압축시험 결과, 상온 및 -50°C에서 향상된 압축강도를 보인 0.2wt.% K-PUF는 Neat-PUF보다 상대적으로 저조한 결과를 보였다. 반면, 0.8wt.% K-PUF의 압축강도는 5.216%로 증가하여 저온에서 우수한 강도를 확보하였다.

-163°C의 극저온 압축시험 결과, 1.0wt.% K-PUF를 제외하고 모든 K-PUF(0.2wt.%, 0.4wt.%, 0.6wt.%, 0.8wt.%)의 압축강도는 Neat-PUF보다 증가하였다. 이때, 0.8wt.% K-PUF의 압축강도는 6.535 MPa로 Neat-PUF와 비교하여

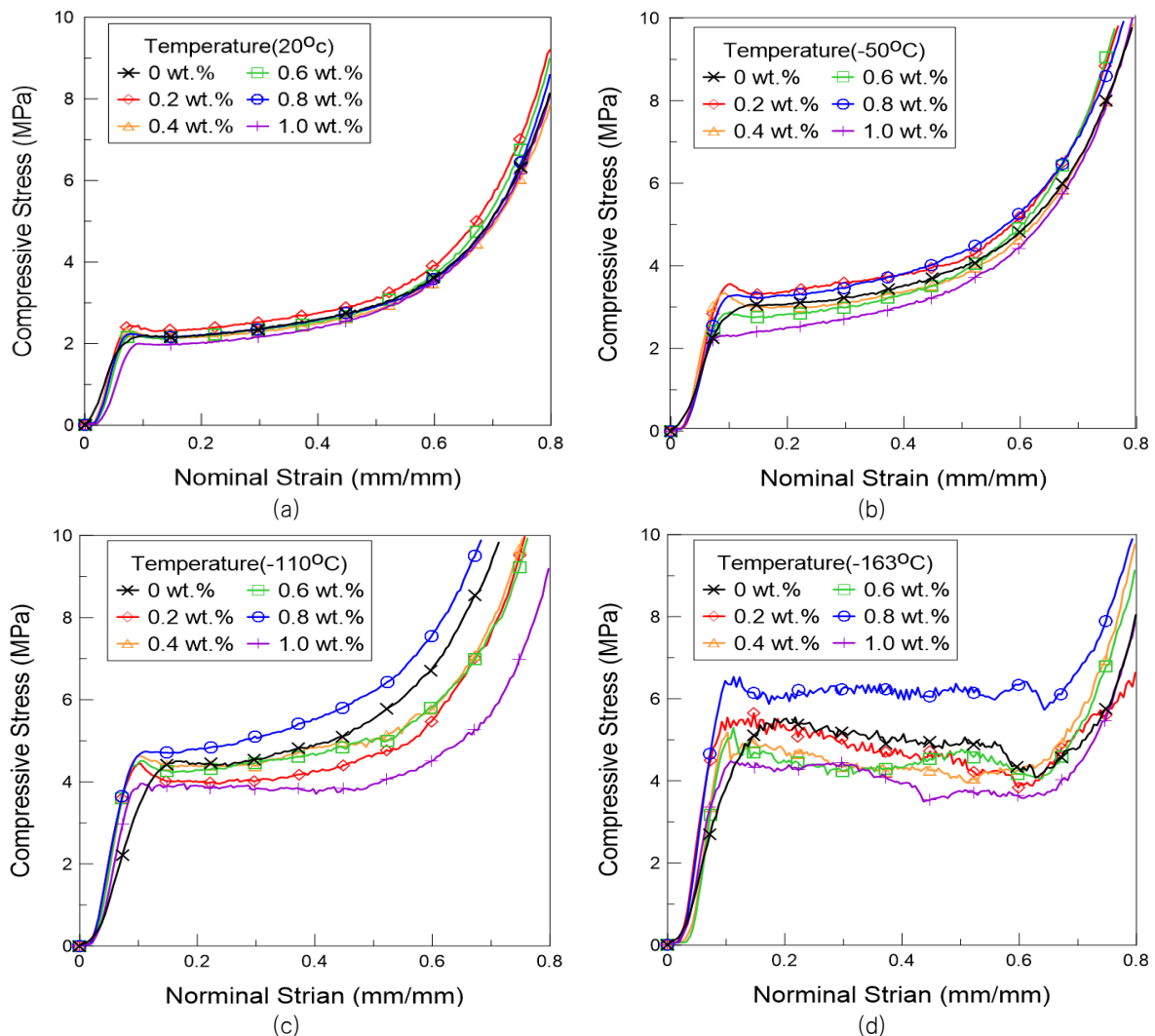


Fig. 3 Stress-strain curve of Kevlar polyurethane foam (a) ambient (b) -50°C (c) -110°C and (d) -163°C

27.94% 증가하여 선정한 온도범위 내 가장 높은 압축강도를 확보하였다.

종합적인 시험 결과, -110°C 와 -163°C 사이에서 시험편에 취성화가 발생하여 취성파괴거동을 보였다. 극저온에서 압축하중이 가해짐에 따라 시험편에 작용하는 응력이 크게 변동하였으며 평탄부 구간에서는 변형률이 증가함에도 응력이 감소하는 Stress drop 현상이 나타났다. 이는 시험편 상, 하부 면의 끝단부에서 연속적인 파쇄가 발생함에 따른 작용 하중에 대한 저항면적의 손실에 의한 공칭응력 저하로 나타나는 현상으로 판단된다.

K-PUF의 압축거동은 온도가 감소할수록 항복응력과 탄성계수가 증가하는 것으로 나타났으며 이는 과거 연구에서 보고된 경향과 일치한다(Lee, et al., 2018). 0.2wt.% K-PUF은 상온과 -50°C 에서 우수한 압축거동을 보였다. 하지만 온도가 감소함에 따라 -110°C 와 -163°C 에서는 0.8wt.% K-PUF가 가장 높은 압축강도를 지닌 것으로 나타남에 따라 폴리우레탄 폼에 펄프 첨가 시 기계적 강도 개선 효과가 있음을 확인되었다. 섬유 첨가량에 비례하여 압축강도의 증감이 나타나지 않은 결과에 대해 소섬유의 펄프가 폼 내에 균일하게 분배되지

못하고 생긴 응집 현상 및 혼합과정에서 섬유가 방향성 없이 배향됨에 따라 나타난 것으로 판단된다.

3.2 파손특성

일반적으로 섬유강화 복합체에 압축하중이 가해지면 PUF의 응력-변형을 선도는 선형탄성구간, 평탄부구간, 고밀도구간으로 구성된다.

선형탄성구간에서는 셀 벽에 하중이 가해지면 벽에 굽힘이 발생하게 된다. 셀에 가해지는 하중이 일정값을 초과하게 되면 소성항복이 발생하게 되면서 평탄부 구간이 시작된다. 평탄부 구간에서는 셀 벽의 균열발생 및 붕괴가 나타나며 변형이 점진적으로 증가하지만 응력은 거의 증가하지 않는다. 다만 셀 사이 간극이 근접하게 되는 고밀도 구간에서는 셀의 구조가 붕괴되어 재료 자체로 하중을 지지하게 되면서 응력이 급격히 증가한다.

Fig. 4은 압축시험이 수행된 시험편 사진을 나타낸다. 압축 시험 이후 상온에서 24시간 회복시킨 뒤 그 모습을 관찰하였다. PUF의 파손특성은 온도에 크게 의존하는 것으로 나타났

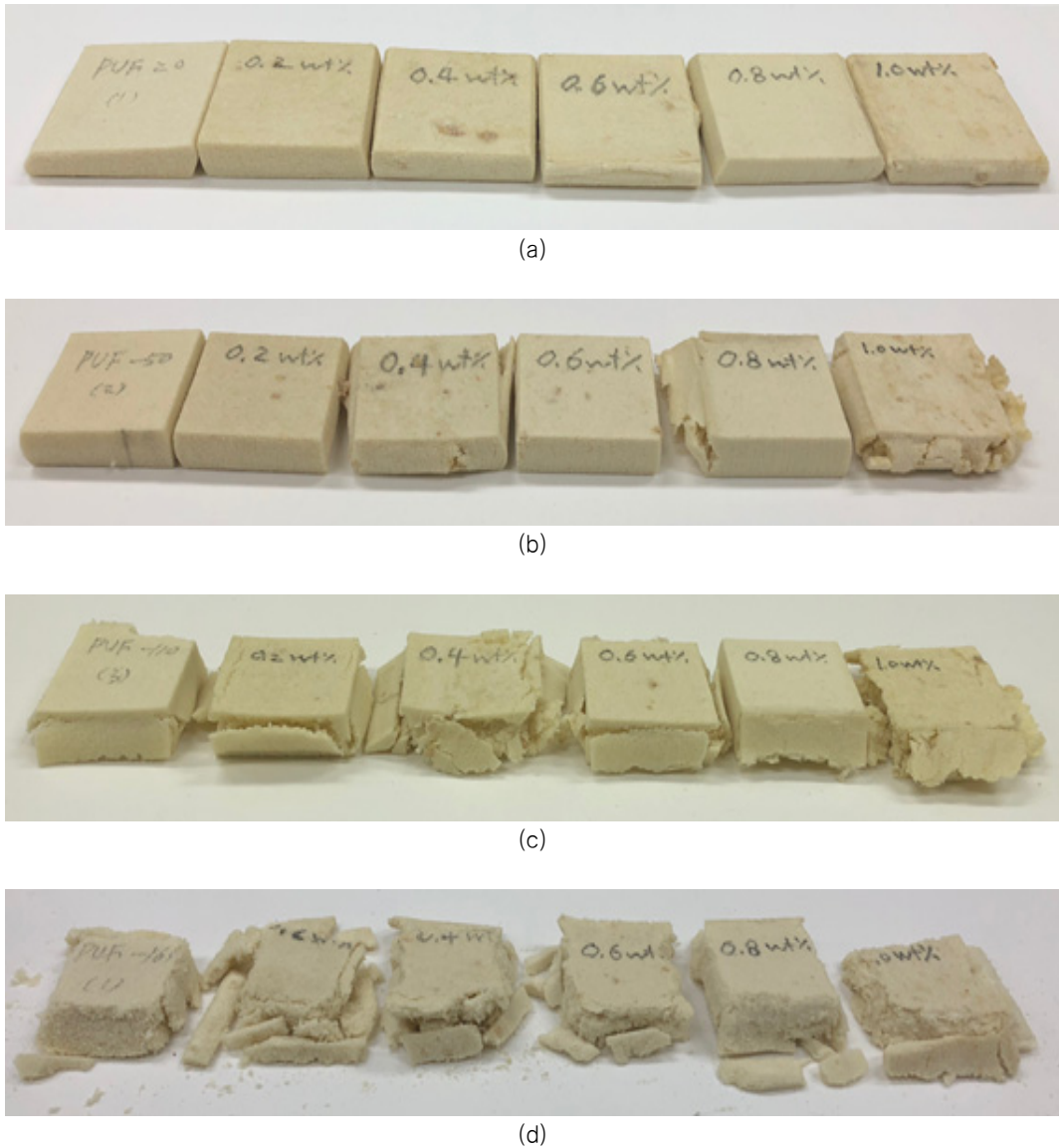


Fig. 4 Fractures of the compressed specimens according to four different temperature; (a) ambient (b) -50°C (c) -110°C (d) -163°C

며 이종재료의 양과 파손율에는 큰 차이가 없었다.

상온에서 K-PUF 표본은 압축으로 인한 변형이 발생하였음에도 손상이나 파손 없이 그 형태를 유지하였다. 하지만 온도가 감소함에 따라 시험편의 끝단부터 파손이 발생하기 시작하여 -110°C 와 -163°C 에서 파손이 분명히 나타났다. Fig. 4 (d)는 극저온에서 압축이 수행된 시험편으로 상기 압축시험에서 나타난 바와 같이 셀의 취성화로 인해 파손이 크게 증가하였다.

3.3 미세구조 분석

폴리우레탄 폼의 기계적 성능은 셀의 크기와 구조에 의해 결정된다. 이종재료의 첨가는 PUF의 균질성에 영향을 끼치며 셀 형성을 방해하여 닫힌 셀 구조를 파괴할 수 있기 때문에 미세 현미경을 이용한 셀의 구조를 분석하는 것이 중요하다. Fig. 5

는 Neat-PUF와 K-PUF 샘플에 대해 폼의 발포방향에 수직인 표면을 대상으로 촬영한 사진이다.

Fig. 5 (a)는 Neat-PUF의 현미경 사진으로 전반적으로 셀의 크기가 균일하며 독립된 형태를 가진 닫힌 셀 구조로 구성되어 있다. Fig. 5 (b)-(f)는 케블라 펄프 함량 별 K-PUF의 SEM 사진이다. 0.2wt.%부터 0.8wt.%까지 셀의 크기 및 형태가 비교적 일정하고 독립된 닫힌 셀 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다. 중량비 증가에 따라 셀 구조에 비례하는 영향을 끼친 것으로 판단하기 어렵지만 과거 연구에서 첨가제가 일종의 충전제로서 작용하여 셀을 조밀하고 균일하게 구성한다는 보고가 있다(Leung et al., 2012). 따라서 케블라 펄프가 셀 사이 가교역할로 작용한 것으로 판단된다. Fig. 5 (f)는 펄프의 함량이 1.0wt.%으로, SEM 분석결과, 셀 형성이 제대로 되지 못하고 크기가 불안정한 것을 확인할 수 있다. 이는 케블라 섬유

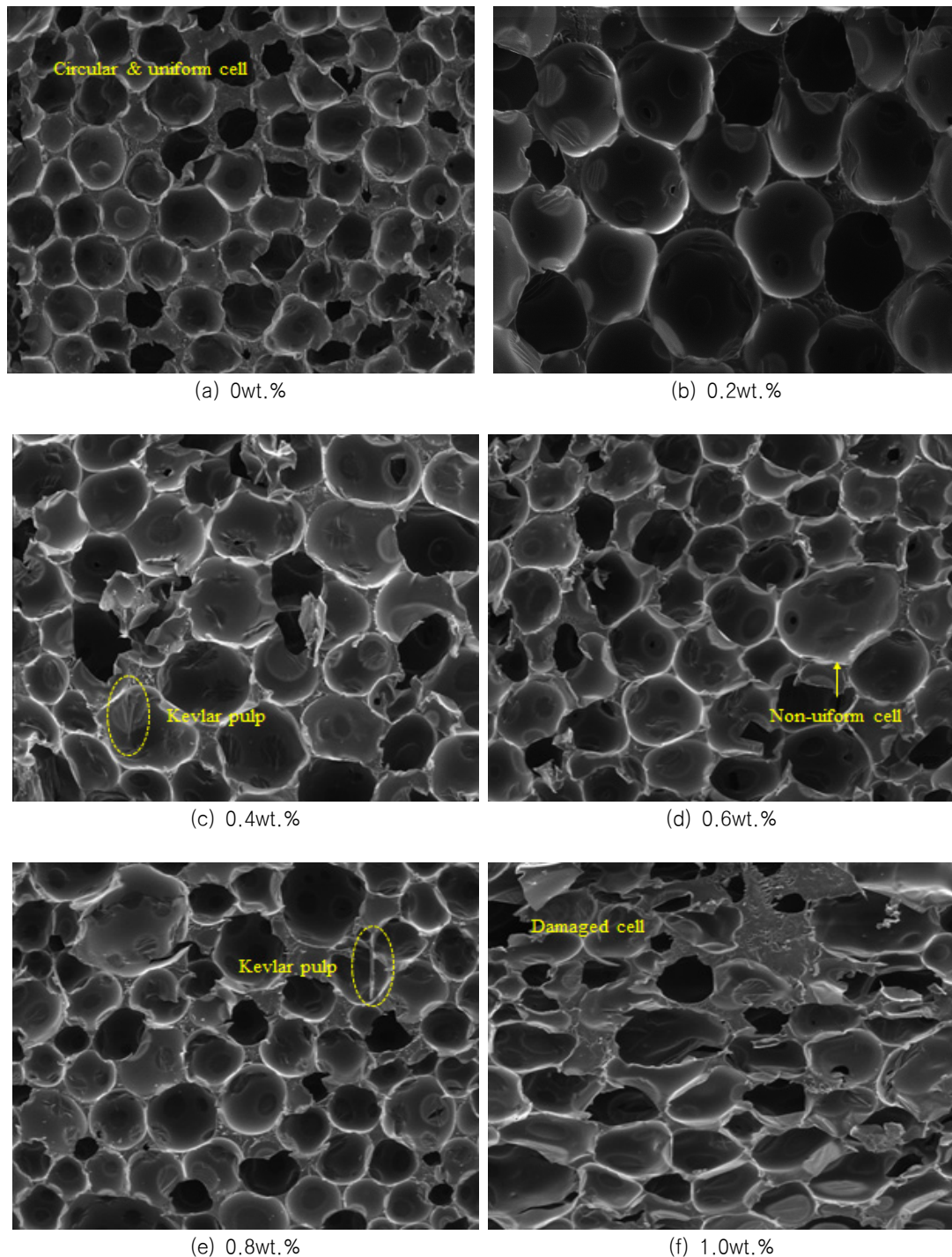


Fig. 5 SEM photographs according to weight ratios (a) 0wt.% (b) 0.2wt.% (c) 0.4wt.% (d) 0.6wt.% (e) 0.8wt.% (f) 1.0wt.%

간의 분산성이 떨어지게 되면서 발포 시 셀 형성을 방해하여 압축 하중을 지지하는 셀 벽의 붕괴로 이어진 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 케블라 펄프를 첨가한 경질 폴리우레탄 폼에 대해 극저온 압축시험을 수행하여 압축하중 하 기계적 거동 및

섬유의 첨가로 PUF에 나타나는 영향을 분석하였다. 연구의 결과는 다음과 같이 요약된다.

- K-PUF의 압축시험을 수행한 결과, 케블라 펄프의 첨가 비율에 따라 비례하는 압축강도를 보이지 않았으나, 상온과 -50°C 에서 0.2wt.% K-PUF의 압축강도는 각각 2.446MPa/3.563MPa로 가장 높았다. -110°C 와 -163°C 에서는 0.8wt.% K-PUF의 압축강도는 4.740MPa/6.535MPa로 Neat-PUF와 비교하였을 때 향상된 기계적

강도를 확보함으로써 저온으로 갈수록 폴리우레탄 폼 내 섬유강성의 증가에 따른 압축 저항 성능이 향상되었다.

- 섬유의 첨가에 따른 폼의 셀 구조에 미치는 영향을 분석하기 위해 SEM 촬영을 하였다. 미세구조 확인 결과, 0.8wt.% 함량까지는 폼의 셀구조는 비교적 크기가 일정하고 독립된 형태를 가지는 것을 확인하였다. 하지만 0.8wt.%를 초과하여 1.0wt.%를 첨가 시 셀 형성을 방해하여 셀의 붕괴로 이어졌다.

섬유의 최적 중량비를 획득하고자 수행된 본 연구 결과, 케블라 펄프가 0.8wt.% 첨가될 때 선정된 온도범위(20°C, -5°C, -110°C, -163°C) 내에서 기계적 성능이 가장 우수한 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 바탕으로 LNG 운반선 화물창의 단열재로 적용하기 위한 기초연구로 활용하여 향후 열전도도 측정 및 변형률 속도에 의존적인 대상 재료에 대한 압축거동을 평가/분석을 수행할 예정이다.

후 기

이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2018R1A2B6007403). 이 논문은 2013년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2011-0030013).

References

Kim, J. M., Kim, J. H., Ahn, J. H., Kim, J. D., Park, S., Park, K. H. & Lee, J. M., 2018. Synthesis of nanoparticle-enhanced polyurethane foams and evaluation of mechanical characteristics. *Composites Part B: Engineering*, 136, pp.28-38.

Kutty, S. K. & Nando, G. B., 1991. Short kevlar fiber-thermoplastic polyurethane composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 43(10), pp.1913-1923.

Lee, J. H., Kim, S. K., Park, S., Park, K. H. & Lee, J. M., 2018. Unified constitutive model with consideration for effects of porosity and its application to polyurethane foam. *Composites Part B: Engineering*, 138, pp.87-100.

Leung, S. N., Wong, A., Wang, L. C. & Park, C. B., 2012. Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents, *The Journal of Supercritical Fluids*, 63, pp.187-198.

Liang, K. W. & Shi, S. Q., 2010. Soy-based polyurethane foam reinforced with carbon nanotubes. *Key Engineering Materials*, 419, pp.477-480.

Pearson, A. & Naguib, H. E., 2017. Novel polyurethane elastomeric composites reinforced with alumina, aramid, and poly (p-phenylene-2, 6-benzobisoxazole) short fibers, development and characterization of the thermal and dynamic mechanical properties. *Composites Part B: Engineering*, 122, pp.192-201.

Semmes, E. B. & Frances, A., 2008. Nano-aramid fiber reinforced polyurethane foam, 40th *Society for the Advancement of Material and Process Engineering*, Memphis, United States, 8-11 September 2008.

