

고밀도 폴리우레탄 폼의 극저온 성능 분석

Investigation of the Cryogenic Performance of the High Density Polyurethane Foam

김정현¹, 김정대², 김태욱¹, 김슬기¹, 이제명^{1,2*}

Jeong-Hyeon Kim¹, Jeong-Dae Kim², Tae-Wook Kim¹,
Seul-Kee Kim¹, Jae-Myung Lee^{1,2*}

〈Abstract〉

Polyurethane foam insulation required for storing and transporting cryogenic liquefied gas is already widely used as a thermal insulation material for commercial LNG carriers and onshore due to its stable price and high insulation performance. These polyurethane foams are reported to have different mechanical performance depending on the density, and the density parameter is determined depending on the amount of the blowing agent. In this study, density-dependent polyurethane foam was fabricated by adjusting the amount of blowing agent. The mechanical properties of polyurethane foam were analyzed in the room temperature and cryogenic temperature range of -163°C at 1.5 mm/min, which is a quasi-static load range, and the cells were observed through microstructure analysis. The characteristics of linear elasticity, plateau, and densification, which are quasi-static mechanical behaviors of polyurethane foam, were shown, and the correlation between density and mechanical properties in a cryogenic environment was confirmed. The correlation between mechanical behavior and cell size was also analyzed through SEM morphology analysis. Polyurethane foam with a density of 180 kg/m^3 had a density about twice as high as that of a polyurethane foam with a density of 96 kg/m^3 , but yield strength was about 51% higher and cell size was about 9.5% smaller.

Keywords : Cryogenic Insulation, Polyurethane Foam, Liquefied Gas Storage System, Density Effect, Cryogenic Compression Test

1 부산대학교 수소선박기술센터

2 부산대학교 조선해양공학과

* E-mail: jaemlee@pusan.ac.kr

1 Hydrogen Ship Technology Center, Pusan National University

2 Department of Naval Architecture and Ocean Engineering,

Pusan National University

1. 서론

청정에너지원으로 주목받고 있는 천연가스는 전세계적으로 지속해서 사용량이 증가하고 있는 주요 에너지원이다. 미국의 셰일가스층에 매장된 천연가스를 인류가 사용할 경우, 아직도 200년 이상 공급할 수 있는 에너지원이라고 한다. 수입에 의존하는 우리나라는 천연가스의 국내 도입 시 한번에 많은 양을 양의 천연가스를 수입하기 위해 -163°C 온도에서 가스 상태 대비 부피를 약 600배 줄일 수 있는 액화가스 형태를 채택한다[1-3]. 우리나라와 일본처럼 대륙 간 천연가스 배관망이 구축되지 않은 수교처에서 가장 효율적으로 천연가스를 운송하는 방법은 액화천연가스 (liquefied natural gas, LNG) 운송선을 이용하는 방법이다.

선박에 사용되는 디젤이나 벙커C유를 대체하여 LNG를 사용하게 되면 온실가스 배출 문제를 어느 정도 해결할 수 있어 LNG 추진 선박 발주 또한 지속해서 증가하고 있다. LNG의 부피를 줄이기 위해서 운송되는 LNG는 -163°C 라는 극저온 온도를 극복할 수 있어야 하고, 내부 LNG의 유체 운동으로 발생하는 슬로싱과 같은 충격 하중에 견딜 수 있어야 한다[4-6]. LNG 선박 내부 단열시스템이 단열과 함께 기계적 성능까지 확보해야 하는 이유이다. LNG 단열시스템의 기계적 특성 요건을 만족시키기 위해 대표적인 단열 및 완충재로 경질 폴리우레탄 폼이 사용된다. 경질 우레탄 폼은 상대적으로 가벼운 특성에도 불구하고 압력 및 충격 특성에 저항력이 높고, 다른 단열재 대비 열전도율이 낮아 단열 특성이 우수하다고 할 수 있다. 다만, 이러한 특성에도 불구하고 저온에서 쉽게 취성화되어 파손될 수 있으며, 이를 극복하기 위해 원료, 밀도, 온도, 발포 공정에 의존하여 달라지는 물성 분석이 필요한 실정이다. 과거 연구를 통해서 폴리우레탄 폼 단열재의 다양한 특성이

분석되었다. Uram et al.[7]은 바이오 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 폼 합성을 진행했고, 저온 영역에서의 성능 분석을 통해서, 극저온 단열재로 충분히 활용할 수 있음을 증명하였다. Sture et al.[8]은 톱밥, 마이크로셀룰로스 등을 이용해 강화 폴리우레탄 폼을 제작하였다. 상온 및 77K 온도 영역에서 탄성계수, 압축강도, 인장강도, 열전도계수 등 물리적-기계적 특성을 분석했지만, 필러 첨가에 의한 성능개선 효과가 미미한 것으로 나타났다. Kim et al.[9]은 실리카 에어로겔을 폴리우레탄 폼 제작 시 첨가 강화제로 활용하여 단열 성능과 기계적 성능에 대해 분석하였다. 그 결과, 1wt%를 첨가했을 때 최적의 단열성능을 발휘하는 것을 확인하였다.

최근 국제해사기구의 환경규제로 탄소의 배출이 없는 청정 연료인 수소의 안전한 사용에 관한 다양한 기술개발이 진행되고 있다. 천연가스를 액화하여 더 많은 양을 저장 및 운송한 것처럼, 수소도 -253°C 온도 조건에서 액화시키게 된다면 부피가 800배 줄어들어 저장 및 운송 효율을 증가시킬 수 있다. 다만, -253°C 환경에서 어떠한 단열 소재나 시스템을 적용할 것인지에 대한 고민이 깊어지고 있는 시점이다. 물론, 저장하는 타입에 따라 서로 다르겠지만, 진공도를 어느 정도 유지한 상황에서 MLI(multi-layered insulation), Aerogel Blanket, SOFI(spray-on foam insulation) 글라스버블(glass bubble) 등이 단열 후보군으로 거론되고 있다. 이들 단열재 중에서 LNG 단열시스템에도 널리 사용되고 있는 SOFI의 경우 기존에 사용하던 밀도 $110\text{kg}/\text{m}^3$ 수준 대신 저밀도 혹은 고밀도의 다양한 밀도가 적용될 것으로 예상되어, 폴리우레탄 폼의 밀도에 의존한 기계적 특성을 분석하는 것이 필요한 실정이다. 밀도와 온도는 폴리우레탄 폼의 기계적 특성과 재료 특성 제어에 있어 중요한 매개변수 중 하나이기 때문이다. 본 연구에서는 극저온 단열

재료 사용되는 대표적 폴리머 계열의 단열재인 폴리우레탄 폼의 온도 및 밀도 의존성을 실험적으로 분석하였다. 발포제의 양을 다르게 하여 발포제의 양과 밀도의 상관관계를 조사하였고, 서로 다른 밀도를 가지는 폴리우레탄 폼의 기계적 성능을 상온과 극저온(-163℃) 환경에서 분석하였다.

2. 실험 준비

2.1 폴리우레탄 폼 제작

폴리올, 이소시아네이트, 그리고 발포제 (HFC245fa)를 이용해서 폴리우레탄 폼을 제작하였다. 폴리올과 이소시아네이트의 양은 1000g으로 일정하게 유지하고, 발포제의 양을 조절하여 밀도가 다른 폴리우레탄 폼 시험편을 제작하였다. 폴리올, 이소시아네이트, 발포제를 약 4,500rpm에서 약 1분간 교반시켰고, 개방형 금형에 부어 상온에서 경화될 수 있도록 하였다. 발포제의 화학반응에 의해 기존에 준비해 두었던 폴리우레탄 폼 혼합액은 시간이 지나면서 부풀어 올랐으며, 발포제의 양을 많이 넣은 시나리오에서 더 많이 부풀어 올랐다. 하루 정도의 경화 과정을 거쳤으며, 기계적 성능 평가를 위해 한국산업규격 KS M ISO 844에 준하여 50 × 50 × 25mm의 크기로 가공하였다. 통상적으로 폴리우레탄 폼은 이방성 특성을 띠고 있으나, 본 연구에서는 폴리우레탄 폼이 실제로 LNG 운반선 화물창에 적용되는 발포 방향만을 고려하여 시험편 획득 및 기계적 성능 평가를 수행하였다.

2.2 시험 시나리오

Table 1은 밀도의존형 폴리우레탄 폼의 상온 및 극저온 환경에서의 압축 특성을 분석하기 위해

Table 1. Test scenario for the compression test

No.	Temperature (℃)	Blowing Agent (wt.%)	N. of Test
1	20	50	5
2		75	5
3		90	5
4	-163	50	5
5		75	5
6		90	5

설정된 시험 시나리오이다. 그래프에 나타난 것과 같이 본 연구에서는 발포제의 양에 의존하여 밀도의존형 폴리우레탄 폼을 제작하려고 하였으며, 각각의 시험은 동일 조건에서 5번의 반복 시험을 시행하여 시험 결과값의 유효성을 검증하려고 하였다. 극저온 환경에서의 시험은 챔버와 자동 온도 제어 시스템이 장착된 복합재료용 만능재료시험기를 이용하여 진행하였다. 극저온 온도 환경을 구현하기 위해 액체질소(liquid nitrogen, LN₂)를 주입하였고, 온도가 설정한 지점에 도달하면 LN₂의 추가 주입을 방지하고, 온도가

상승하기 시작하면 LN₂의 재공급을 통해 저온 환경을 구현하도록 하였다. 변형속도는 준정적 하중을 고려하여 1.5mm/min으로 설정하였으며, 시험편의 열평형 시간을 고려하여 1시간 동안 예비냉각 과정을 거친 후 압축시험을 진행했다.

3. 시험 결과

2.1 발포제별 밀도 특성

폴리우레탄 폼의 밀도는 합성 시 사용되는 주원료인 폴리올과 이소시아네이트 등의 화학적 성분에 의존하여 결정될 수 있으나, 같은 성분의 원자재를 사용하면 밀도는 대부분 발포제의 양에 의

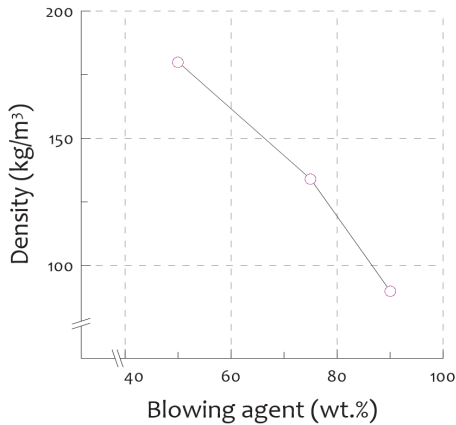


Fig. 1 Relationship between blowing agent (wt.%) and density (kg/m³) of the polyurethane foam

존하여 결정된다. Fig. 1은 본 연구에서 발포제의 양과 밀도의 상관관계를 그래프로 나타낸 그래프이다. 본 연구에서는 50wt.%에서 90wt.%에 이르는 발포제를 이용해 밀도 90kg/m³에서 180kg/m³에 이르는 다양한 폴리우레탄 폼을 제작하였다. 계산으로 대략적인 폴리우레탄 폼의 밀도는 예측할 수 있지만, 같은 폴리우레탄 폼 시험편이라고 하더라도 밀도가 다를 수 있어, 압축시험을 수행하기 위해 제작된 폴리우레탄 폼 밀도의 무게를 측정하여 정확한 밀도를 계측하였다.

2.2 준정적 하중에서의 극저온 특성

Fig. 2는 폴리우레탄 폼의 준 정적 압축 거동에 대한 일반적인 거동을 나타낸 그래프이다. 폴리우레탄 폼은 준 정적 하중으로 압축 하중을 받을 때 강도가 선형적으로 증가하는 선형탄성(linear elasticity) 구간, 안정화(plateau) 구간, 그리고 고밀도화(densification) 구간으로 변화하는 과정을 거치게 된다.

선형탄성 구간에서는 그래프의 기울기가 탄성계수를 나타내며, 탄성 영역이 끝나는 항복 응력 지

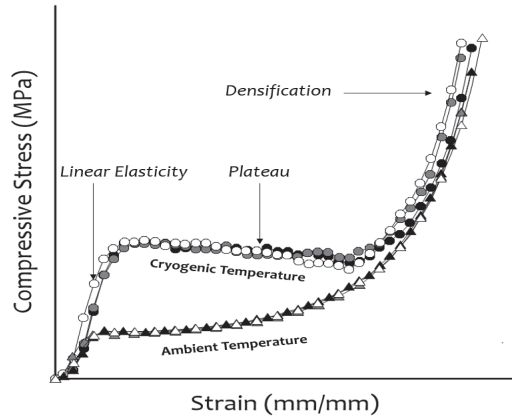
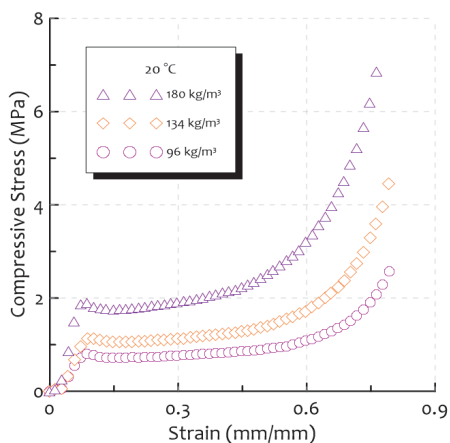


Fig. 2 Typical stress-strain behavior for porous foam material under compression

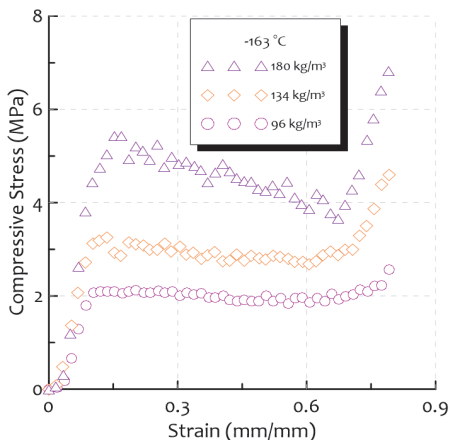
점에서 평탄화 구간이 발생하는데, 이 영역에서는 변형률이 증가하지만, 응력은 거의 일정하게 유지된다. 마지막으로 파단이 발생하기 전 응력이 점진적으로 증가하는 고밀도화 구간에서는 폼 내부에 있는 상대적으로 큰 셀이 작은 셀보다 먼저 붕괴하면서 하중에 저항하는 성질이 증가하게 된다. 이에 따라 셀이 완전히 붕괴할 때까지 응력이 증가하게 되는데, 셀이 무너지면 원래 들어가 있던 발포 가스가 빠져서 나가려는 힘이 작용하게 되고, 이에 따라 응력이 급격하게 증가하게 되는 것이다.

2.3 압축 거동

Fig. 3(a)에는 밀도 및 온도 변수에 의존한 폴리우레탄 폼의 상온에서의 압축 거동을 나타낸 그래프이다. 성능검증을 수행했던 96kg/m³, 134kg/m³, 180kg/m³ 밀도를 가지는 폴리우레탄 폼의 탄성계수, 항복강도가 거시적 관점에서 크게 높아지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 3(b)에는 극저온(-163°C) 온도 조건에서의 시험 결과를 정리한 그래프이다. 세 가지 밀도 수준에서 상온에서의 결과



(a)



(b)

Fig. 3 Stress-strain relationship for density dependent polyurethane foam at (a) 20°C and (b) -163°C

와 마찬가지로 밀도가 높아짐에 따라 탄성계수와 항복강도가 크게 상승하는 것을 확인할 수 있다. 아울러, 2.2절에서 분석한 것과 같이 linear elasticity, plateau, densification의 세 구간을 확인할 수 있었다. 다만, 항복 이후 평탄화 구간에서 96kg/m³과 134kg/m³ 밀도에서는 상온보다 더 평탄화 구간이 명확하게 확인되는 것을 확인할 수 있었고, 밀도가 180kg/m³일 때 항복강도는 매우 높았지만, 평탄화 구간에서의 압축강도가 지속해서 저하되는 현상을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 테스트

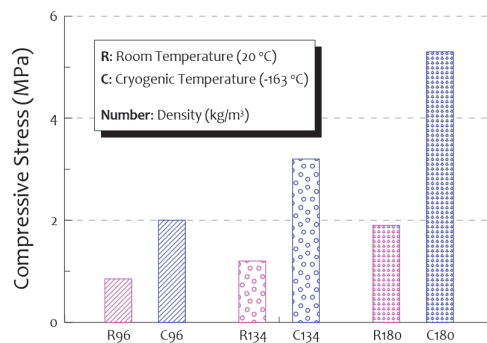


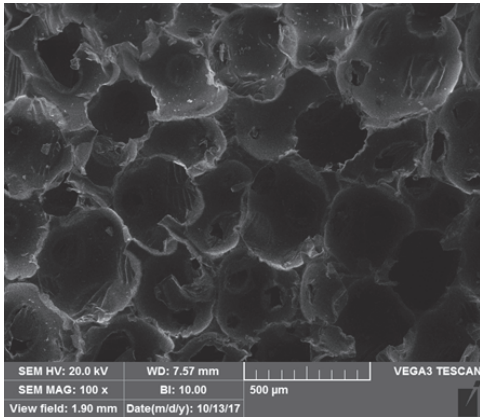
Fig. 4 Comparison of the yield strength of the tested polyurethane foam

를 진행했던 폴리우레탄 폼의 항복강도를 비교하여 나타낸 그래프이다. 그래프에서 R은 20°C를, C는 -163°C를, 그리고 96, 134, 180은 폴리우레탄 폼의 밀도를 의미한다. 그래프에 나타난 것과 같이 밀도가 증가할수록 20°C와 -163°C에서 모두 압축강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 밀도별 상온과 극저온에서의 항복강도는 거시적인 관점에서 약 2배 정도의 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 밀도 96kg/m³, 134kg/m³, 180kg/m³일 때 상온 대비 극저온 항복강도는 약 135%, 175%, 179% 증가하였고, 밀도가 높아질수록 항복강도의 증가 폭이 큰 것으로 확인되었다.

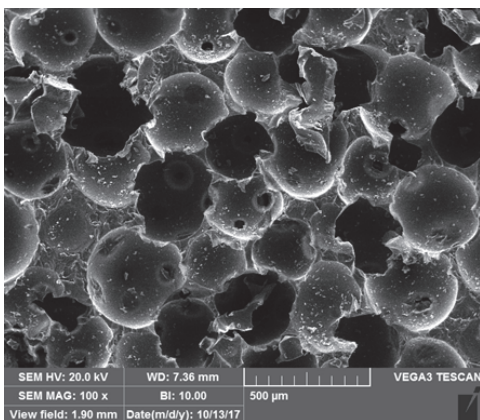
2.4 SEM 분석

폴리머 폼의 매트릭스 구조와 셀 구조는 기계적 및 열적 특성에 영향을 미치게 된다. 일반적으로 open-cell 구조와 closed-cell 구조로 분류할 수 있으며, closed-cell 구조는 open-cell 구조 대비 열 저항을 크게 줄일 수 있어, 극저온 단열 성능이 우수하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 SEM을 이용하여 밀도에 의존한 폴리머의 미세구조를 관찰하였으며, Fig. 5에 나타내었다. 두 가지

밀도 조건에서 동일 배율로 관찰한 셀 크기이며, 밀도 96kg/m³인 경우가 밀도 180kg/m³인 경우 대비 셀 크기가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 밀도 96kg/m³의 평균 셀 크기는 334μm로 조사되었으며, 밀도 180kg/m³의 평균 셀 크기는 305μm로 조사되어 약 9.5%의 셀 크기 차이를 보였다. 밀도가 높은 폴리우레탄 폼의 우수한 기계적 성능은 상대적으로 조밀한 셀 크기에 기인한다는 사실을 확인할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 5 Cell morphology of the polyurethane foam depending on density: (a) 96kg/m³ and (b) 180kg/m³

3. 결론

본 연구에서는 극저온 액화가스 저장시스템의 단열 목적으로 적용되는 폴리우레탄 폼의 밀도에 의존한 시험편을 제작하였으며, 이를 통해 상온과 극저온(-163℃)에서 기계적 특성을 분석하였다. 본 연구를 통해 획득했던 연구 결과를 아래와 같이 정리하였다.

- 극저온 온도에서 단열재로 사용되는 폴리우레탄 폼의 압축시험 결과 선형탄성, 안정화, 고밀도화라는 3개의 구간으로 구분될 수 있었으며, 특히 180kg/m³의 경우 평탄화 구간에서의 압축강도가 지속해서 저하되었다.
- 상온에서 압축시험을 수행한 결과, 96kg/m³, 134kg/m³, 180kg/m³ 밀도 조건에서 폴리우레탄 폼의 항복강도가 각각 약 0.85MPa, 1.2MPa, 1.9MPa로 측정되었으며, 밀도가 높을수록 폴리우레탄 폼의 기계적 성능이 향상되는 경향성을 보였다.
- -163℃ 온도에서 압축시험을 수행한 결과, 96kg/m³, 134kg/m³, 180kg/m³ 밀도 조건에서 항복강도는 각각 약 2MPa, 3.2MPa, 5.3MPa로 나타났으며, 이를 통해 밀도가 높을수록 폴리우레탄 폼의 기계적 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.
- 밀도 96kg/m³, 134kg/m³, 180kg/m³일 때 상온 대비 극저온 항복강도는 약 135%, 175%, 179% 증가하였고, 밀도가 높아질수록 항복강도의 증가 폭이 큰 것으로 확인되었다.
- 밀도가 가장 높은 180kg/m³에서의 평균 셀 크기는 305μm였고, 이는 밀도가 가장 낮은 96kg/m³에서의 평균 셀 크기는 (334μm) 대비 약 9.5% 정도의 작은 셀 분포를 보였다.

본 연구에서는 세 가지 밀도 수준을 가지는 폴리우레탄 폼의 특성에 대해 분석하였지만, 최근

극저온 액화가스로 오염물질 배출이 없는 액체수소의 경우 단열성능 향상을 위해 보다 더 낮은 밀도를 채택한 연구를 확인할 수 있다. 향후 연구에서는 96kg/m^3 보다 더 낮은 수준인 40kg/m^3 내외의 영역까지 추가로 분석하여 극저온 액화가스를 다루는 산업계에 기초 데이터로 활용할 수 있는 자료를 제공하고자 한다. 본 연구 결과는 상대적으로 조밀한 셀 크기로 인해 압축강도가 증가하였지만, 셀 크기와 기계적 거동의 상관관계는 추후 추가로 조사될 필요가 있으며, 밀도 수준 단열재의 두께의 최적비 산정에 관해서도 추가적인 분석이 필요할 것으로 생각한다.

사 사

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 3단계 산학연협력 선도대학 육성사업(LINC 3.0)의 연구비와 2021학년도 부산대학교 신입교수연구정착금 지원으로 이루어졌음

참고문헌

- [1] J. H. Kim, S. W. Choi, D. H. Park, J. M. Lee, "Charpy impact properties of stainless steel weldment in liquefied natural gas pipelines: Effect of low temperatures", *Materials and Design*, vol 65, pp. 914-922, (2015).
- [2] J. H. Kim, W. S. Park, M. S. Chun, J. J. Kim, J. H. Bae, M. H. Kim, and J. M. Lee, "Effect of pre-straining on low-temperature mechanical behavior of AISI 304L", *Materials Science and Engineering A*, vol 543, pp. 50-57, (2012).
- [3] J. H. Kim, S. W. Choi, D. H. Park, S. B. Park, S. K. Kim, K. J. Park, and J. M. Lee, "Effects of cryogenic temperature on the mechanical and failure characteristics of melamine-urea- formaldehyde adhesive plywood", *Cryogenics*, vol 91, pp. 36-46.
- [4] D. H. Lee, J. H. Bae, B. K. Hwang, J. H. Kim, S. K. Kim, J. M. Lee, "Impact behavior of hollow glass bubble reinforced foam core LNG insulation panel in cryogenic temperature", *Journal of Composite Materials*, vol 55, (2020).
- [5] S. K. Kim, J. D. Kim, D. H. Lee, J. H. Kim, J. M. Lee, "Characteristics of pre-strained polyisocyanurate foam: Deformation recovery and compressive mechanical behavior at cryogenic temperature", *Journal of Cellular Plastics*, vol 58, pp. 357-376, (2022).
- [6] S. G. Jeon, J. H. Kim, J. D. Kim, Y. J. Jeong, H. T. Kim, S. K. Kim, J. M. Lee, "Impact Failure characteristics of LNG carrier cargo containment system", *International journal of Mechanical Sciences*, vol 240, pp. 938-948, (2023).
- [7] K. Uram, A. Prociak, L. Vevere, R. Pomilovskis, U. Cabulis, M. Kirpluks, "Natural oil-based rigid polyurethane foam thermal insulation applicable at cryogenic temperatures", *Polymers*, vol 13, pp. 4276, (2021).
- [8] B. Sture, L. Vevere, M. Kirpluks, D. Godina, A. Fridrihsone, U. Cabulis, "Polyurethane foam composites reinforced with renewable fillers for cryogenic insulation", *Polymers*, vol 13, pp. 4089, (2021).
- [9] J. H. Kim, J. H. Ahn, J. D. Kim, D. H. Lee, S. K. Kim, J. M. Lee, "Influence of silica-aerogel on mechanical characteristics of polyurethane-based composites: thermal conductivity and strength", *Materials*, vol 14, pp. 1790, (2021).