



## HFC계 발포제를 사용한 LNG 저장탱크용 폴리우레탄 폼 단열재의 특성

†이영범 · 최성희 · 최건형

한국가스공사 연구개발원

(2004년 11월 11일 접수, 2004년 12월 17일 채택)

## Characteristics of Rigid Polyurethane Foams Blown by HFCs for LNG Storage Tank

†Yeongbeom Lee · Sunghee Choi · Gunhyung Choi

KOGAS R&D Division, 973, Dongchun-dong, Yeonsoo-gu, Incheon 406-130, South Korea

(Received 11 November 2004, Accepted 17 December 2004)

### 요 약

LNG 저장탱크용 경질 폴리우레탄 폼의 발포에 많이 사용되어온 것은 CFC-11이었으며 현재 사용되고 있는 것은 HCFC-141b이다. 하지만 CFC-11과 이의 대안으로 사용되고 있는 HCFC-141b는 성층권에 존재하는 오존층(ozone layer)을 파괴하기 때문에, 선진국의 경우 CFC-11은 1996년부터 사용이 금지되어 왔으며 HCFC-141b도 2005년부터 사용이 금지될 예정이다. 이러한 국제적 제약으로 인해 이들 발포제를 대체할 차세대 발포제와 이를 이용한 폴리우레탄 폼에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 논문에서는 HFC계 발포제를 사용하여 합성한 경질폴리우레탄 폼의 물리적, 기계적 특성을 측정하였으며 이 결과를 HCFC-141b를 사용하여 합성한 경질폴리우레탄 폼의 특성과 비교하였으며 이로부터 LNG 저장탱크용 단열재에 있어서 HFC계 발포제의 HCFC-141b 대체가능성에 대하여 검토하였다.

**Abstract**—CFC-11 and HCFC-141b have been used as blowing agents for rigid polyurethane foam insulation of LNG storage tank. But CFC-11 and HCFC-141b deplete ozone layer in the stratosphere. So in leading countries, the use of CFC-11 has been prohibited since 1995 and the use of HCFC-141b will be prohibited from 2005. Much efforts and studies have been done about alternative blowing agents and insulations blown by alternative blowing agents. This paper deals with polyurethane foams (PUFs) blown by HFC-365mfc, shows their physical and mechanical characteristics and thermal performance. These data are compared with the results of PUFs blown by HCFC-141b. From these test results, PUFs blown by HFC-365mfc show good mechanical and thermal characteristics. It is possible to use PUFs blown by HFC-365mfc as main insulation of membrane type LNG storage tank.

**Key words** : Rigid polyurethane foam, Blowing agent, Insulation

### I. 서 론

LNG 저장탱크는  $-162^{\circ}\text{C}$ 의 액화천연가스(Liquefied Natural Gas)를 저장하는 구조물이다. 저장탱크 외부는 상온이고 저장탱크 내부는 LNG로 인해 그 온도가  $-162^{\circ}\text{C}$ 이기 때문에 저장탱크 벽을 사이에 두고  $190^{\circ}\text{C}$  정도의 온도차이가 존재하게 되며 이로 인해 저장탱크 외부에서 내부로 많은 열유입이 발생하게 된

다. 이러한 열유입을 효과적으로 차단하기 위하여 멤브레인형 LNG 저장탱크는 벽체와 바닥 단열재로서 단열 성능이 우수한 경질 폴리우레탄 폼을 사용하고 있다.

경질 폴리우레탄 폼은 독립기포로 구성되어 있으며 경질 폴리우레탄 폼의 낮은 열전도도는 이러한 독립기포 내에 존재하는 발포가스의 낮은 열전도도에 기인한다. 현재 LNG 저장탱크용 경질 폴리우레탄 폼에 사용되고 있는 발포가스는 HCFC-141b이지만 이 물질은 성층권에 존재하는 오존층을 파괴하는 물질로서 선진국의 경우 2005년부터는 사용이 금지될 예정

†주저자:yblee@kogas.re.kr

이다[2]. 때문에 국제적으로 HCFC-141b를 대체할 물질과 이를 이용한 단열재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, LNG를 많이 사용하고 있고 앞으로도 그 사용량이 크게 증가할 것으로 예상되는 국내에서도 대체발포제를 이용한 LNG 저장탱크용 경질폴리우레탄 폼 단열재에 대한 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다.

## II. 폴리우레탄 폼 시스템 및 물성측정 항목

### 2.1. 발포 공정(Foaming Process)

폴리우레탄은 폴리올(R-OH)과 이소시아네이트(R'-NCO) 간의 발열반응에 의해 형성되는 고분자 물질이다. 폴리우레탄 폼은 반응물 중에 첨가한 액체 상태의 발포제가 이 반응열로 인하여 기화되어 셀구조를 갖게 된 것이며 이런 과정을 발포(foaming)라 한다. 폴리우레탄 폼의 발포 과정은 Fig. 1과 같다.

LNG 저장탱크용 단열재로 사용되기 위한 경질 폴리우레탄 폼은 균일한 물성을 얻기 위하여 연속식 생산라인에서 제조된 것이어야 한다. 본 연구에서는 저압식 발포기를 이용한 연속식 라인을 이용하여 폴리우레탄 폼을 생산하였으며 균일한 물성을 얻기 위하여 16 m 이상 생산하여 시작부분 3 m와 끝부분 3 m를 제외한 부분에서 물성측정용 시편을 채취하였다.

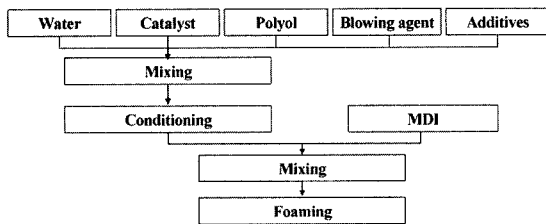


Fig. 1. Foaming process of polyurethane foam.

Table 1. Physical properties of various blowing agents[1,2].

	CFC-11	HCFC-141b	HFC-365mfc
Formula	CFC <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Ozone Depletion Potential	1.0	0.11	0
Thermal Conductivity [W/m/K at 25°C]	0.0088	0.0104	0.0125
Vapor Pressure at 20°C [kPa]	88.3	68.9	46.9
Boiling Point [°C]	23.8	32.1	40.0

### 2.2. 원료물질

#### 2.2.1. 발포가스

대표적 발포제인 CFC-11과 본 연구에 사용한 HCFC-141b, HFC-365mfc의 물성을 Table 1에 정리하였다. 발포제는 제조하려는 폴리우레탄의 밀도에 따라 4~23 php(parts per hundred parts of polyol by weight) 정도 사용하였다.

#### 2.2.2. 이소시아네이트

경질폴리우레탄 폼을 제조하기 위하여 polymeric MDI를 사용하였으며, 사용된 폴리올을 완전하게 반응시키기 위하여, HCFC-141b로 생산한 폼과 HFC-365mfc를 이용하여 생산한 폼 모두에 대하여 NCO Index를 120 이상으로 하여 반응시켰다.

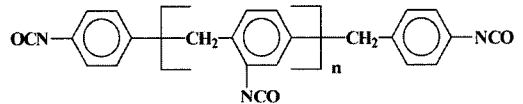


Fig. 2. Polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate.

#### 2.2.3. 폴리올

경질폴리우레탄 폼은 사용되는 폴리올들과 그 조성비에 따라 물성이 크게 좌우된다. 본 연구에서는 HCHC-141b와 HFC-365mfc 모두 충분한 강도와 저온에서 원하는 특성을 나타낼 수 있도록 개별적으로 시스템을 구성하였다. HCFC-141b의 경우 폴리에테르(polyether)계 폴리올들만을 사용하였으며 HFC-365mfc의 경우 폴리에스테르(polyester) 폴리올과 폴리에테르(polyether)계 폴리올들을 혼합하여 사용하였다.

#### 2.2.4. 기타 첨가제

폴리우레탄 폼의 취약점 중 하나는 화재에 취약하다는 것이며 이런 점을 일부 개선하기 위하여 인계 난연제를 첨가하였으며, 또한 생성된 셀이 뭉쳐서 큰 셀이 형성되는 것을 방지하기 위하여 silicone surfactant를 첨가하였다. 보조발포제로서 distilled water를 첨가하였으며 반응속도를 적절히 조절하기 위하여 3종의 아민(amine)계 촉매를 혼합 사용하였다.

Table 2에 본 연구에 사용된 주요 구성물질들과 그 사용비율을 나타내었다. LNG 저장탱크에는, 탱크 내에서 받는 압력에 따라 45~128 kg/m<sup>3</sup>의 10등급(A~J-grade)의 폴리우레탄을 사용하게 되지만 본 논문에서는 저밀도인 A-grade(45 kg/m<sup>3</sup> 이하)와 고밀도인 I-grade(118 kg/m<sup>3</sup> 이하)에 대한 결과만을 제시하였다.

**Table 2.** Formulation of polyurethane foam system.

Unit [php : Parts per Hundred Parts of polyol by weight]	HCFC-141b		HFC-365mfc	
	A	I	A	I
Isocyanate: PMDI	132.5	147.0	140.77	140.83
Polyol: polyether polyols	100	100	80	70
polyester polyols			20	30
Catalyst: 3 kinds of amine catalysts	1.8	1.1	0.7	0.7
Surfactant: silicone surfactants	2	2	2	2
Retardant: chlorinated phosphate ester	10	8	8	8
Blowing agent: HCFC-141b	18	4		
HFC-365mfc			22	3.6
water	0.7	0.2	1.0	0.48

2.2.5. 물성측정 항목

생산한 폴리우레탄 폼의 특성을 조사하기 위하여 밀도, 상온 및 극저온(-162°C) 압축강도와 상온 및 극저온 인장강도, 전단강도, 독립기포율, 상온 열전도도, 셀 모폴로지(morphology) 등을 측정하였다. 기계적 강도 측정에는 Instron UTM(Model : 4077)을 사용하였으며 열전도도 측정에는 Netzsch Lambda 2300V/1을 이용하였으며, 독립기포율 측정에는 Micromeritics AccuPyc 1330 Pycnometer를 셀 모폴로지 측정에는 Jeol JSM-5200을 이용하였다.

**III. 실험 및 결과**

3.1. 밀도

폴리우레탄 폼의 밀도는 ASTM D1622 방법을 이용하여 측정(시편 수=10)하였으며 두 발포제를 사용한 시스템 모두 밀도 조절이 용이하여 원하는 밀도를 얻을 수 있었다.

**Table 3.** Density.

Unit [kg/m <sup>3</sup> ]	A-grade		I-grade	
	*HCFC	*HFC	HCFC	HFC
Average	42.0	41.5	108.0	110.0
Deviation	0.58	0.16	1.18	0.31
Spec.	≤45		≤118	

\*HCFC : HCFC-141b, HFC : HFC-365mfc  
여기서 Spec.이라 명명한 값은 측정항목의 해당 밀도에서 요구되어지는 값을 의미한다.

3.2. 압축강도

폴리우레탄 폼의 상온(시편 수=10)과 극저온(시편 수

**Table 4.** Compressive strength at 25°C.

Unit [MPa]	A-grade		I-grade	
	HCFC	HFC	HCFC	HFC
Average	0.27	0.34	1.28	1.33
Deviation	0.024	0.018	0.094	0.003
Spec.	≥0.17		≥0.95	

**Table 5.** Compressive strength at -162°C.

Unit [MPa]	A-grade		I-grade	
	HCFC	HFC	HCFC	HFC
Average	0.43	0.65	2.13	1.95
Deviation	0.027	0.024	0.123	0.056
Spec.	≥0.22		≥1.23	

=5) 압축강도 측정은 ASTM D1621 방법을 이용하였으며 측정 결과 HCFC-141b와 HFC-365mfc로 발포된 폴리우레탄 폼 모두 저온 압축강도의 경우 상온에 비하여 50% 이상 높은 값을 나타내었다.

3.3. 인장강도

폴리우레탄 폼의 상온(시편 수=10)과 극저온(시편 수=5) 인장강도 측정은 ISO 1926 방법을 이용하였으며 극저온에서 시편의 이탈 현상을 방지하기 위하여 Fig. 3의 시편을 이용하였다. 측정 결과 HCFC-141b 발포 폴리우레탄폼과 HFC-365mfc 발포 폴리우레탄 폼의 인장강도 차이는 작았다. A-grade의 경우 상온에서의 인장강도가 극저온에서의 인장강도보다 높게 측정되었다. 이는 극저온으로 측정온도가 바뀔 때 폼의 경직성 증가가 강도 증가 효과보다 크기 때문으로 판단된다.

HFC계 발포제를 사용한 LNG 저장탱크용 폴리우레탄 폼 단열재의 특성

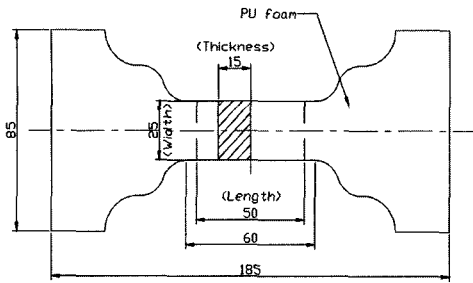


Fig. 3. Tensile specimen.

Table 6. Tensile strength at 25°C.

Unit [MPa]	A-grade		I-grade	
	HCFC	HFC	HCFC	HFC
Average	0.33	0.43	1.45	1.57
Deviation	0.013	0.016	0.087	0.012
Spec.	≥0.25		≥1.00	

Table 7. Tensile strength at -162°C.

Unit [MPa]	A-grade		I-grade	
	HCFC	HFC	HCFC	HFC
Average	0.32	0.37	2.02	1.76
Deviation	0.033	0.036	0.199	0.129
Spec.	≥0.28		≥1.15	

3.4. 전단강도

폴리우레탄 폼의 상온(시편 수=10) 전단강도 측정은 ASTM D732 방법을 이용하였으며 측정 결과 HCFC-141b로 발포된 폴리우레탄 폼과 HFC-365mfc로 발포된 폴리우레탄 폼의 전단강도 차이는 크지 않음을 알 수 있다.

Table 8. Shear strength.

Unit [MPa]	A-grade		I-grade	
	HCFC	HFC	HCFC	HFC
Average	0.211	0.25	1.07	0.84
Deviation	0.016	0.012	0.105	0.024
Spec.	≥0.18		≥0.81	

3.5. 독립기포율

폴리우레탄 폼의 독립기포율(시편 수=10) 측정은 ASTM D4586 방법을 이용하였으며 측정 결과 높은 독립기포율을 나타내었다.

Table 9. Closed cell content.

Unit [vol%]	A-grade		I-grade	
	HCFC	HFC	HCFC	HFC
Average	93.11	94.10	96.25	97.88
Deviation	0.28	0.18	0.86	0.22
Spec.	≥90		≥90	

3.6. 상온열전도도

폴리우레탄 폼의 상온열전도도(시편 수=2) 측정은 ASTM C518 방법을 이용하였으며 측정 결과 두 시스템 모두 낮은 열전도율을 나타내었다. 측정에는 생산한 지 72시간 이내에 취한 시편을 사용하였다.

또한, HFC-365mfc를 발포제로 한 시스템의 경시변화에 따른 열전도도 변화를 측정하였으며 이 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 시편은 300×300×25 mm의 형태로 동일한 시편을 계속 사용, 상온에서 보관하였으며 일정 시간이 경과하면 이 시편을 이용하여 열전도도를 측정하였다.

초기의 급격한 열전도도의 변화는 셀 내로 공기가 유입되기 때문이며 장시간에 걸친 점진적 열전도도 증가는 셀 내에 존재하는 발포제가 외부로 확산되기 때문이다[3].

Table 10. Thermal conductivity at 23°C.

Unit [W/m/K]	A-grade		I-grade	
	HCFC	HFC	HCFC	HFC
Average	0.0209	0.0210	0.0242	0.0244
Spec.	≤0.0213		≤0.0251	

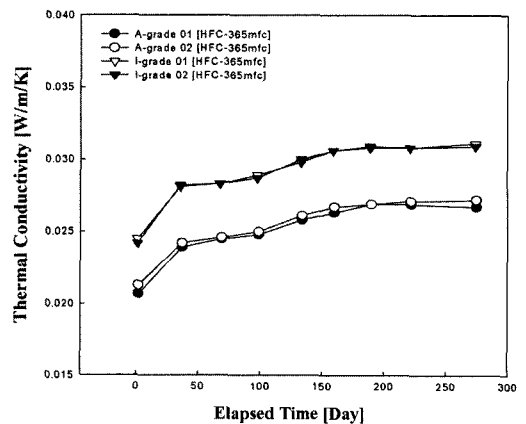


Fig. 4. Aged thermal conductivity with time.

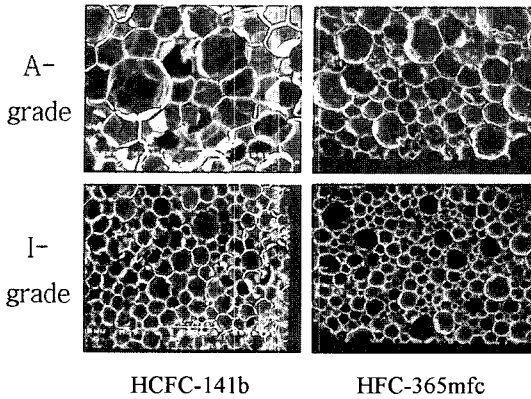


Fig. 5. Cell morphology of PUFs.

### 3.7. 셀 모폴로지(morphology)

셀 모폴로지를 측정한 결과 HCFC-141b 및 HFC-365mfc로 발포된 폴리우레탄 폼 모두 균일하고 작은 셀 크기를 갖고 있음을 알 수 있다. 이러한 셀 분포를 갖는 폴리우레탄 폼을 제조함으로써 균일한 강도와 낮은 열전도도를 얻을 수 있었다. 두 경우 모두 밀도가 높은 I-grade에서 보다 작고 균일한 셀 사이즈를 나타내고 있다. 또한, 상대적으로 HFC-365mfc로 발포한 폴리우레탄 폼이 HCFC-141b로 발포한 폼에 비하여 균일한 셀 사이즈 분포를 보이고 있으며 이는 HFC-365mfc가 HCFC-141b에 비해 폴리올과의 상용성이 좋기 때문으로 판단된다[7].

## IV. 결 론

지금까지 HFC-365mfc를 이용하여 발포한 두 가지 밀도(45, 118 kg/m<sup>3</sup>)의 폴리우레탄 폼에 대하여 물리적 성질 및 상온 및 극저온에서의 기계적 특성에 대하여 살펴보았으며 그 결과를 HCFC-141b를 이용하여 발포한 폴리우레탄 폼과 비교하여 보았다. 측정결과 HFC-365mfc를 이용하여 발포한 폴리우레탄 폼의 물리적, 기계적 특성은 다음과 같다.

(1) 밀도는 A-grade의 경우 42 kg/m<sup>3</sup>, I-grade의 경우 108 kg/m<sup>3</sup>을 나타내었다.

(2) 상온 압축강도는 A-grade의 경우 0.34 MPa, I-grade의 경우 1.33 MPa를 나타내었으며 저온 압축강도는 A-grade의 경우 0.65 MPa를 I-grade의 경우 1.95 MPa를 나타내었다.

(3) 상온 인장강도는 A-grade의 경우 0.43 MPa, I-grade의 경우 1.57 MPa를 나타내었으며 저온 인장강도는 A-grade의 경우 0.37 MPa, I-grade의 경우 1.76 MPa를 나타내었다.

(4) 상온 전단강도는 A-grade의 경우 0.25 MPa, I-grade의 경우 0.84 MPa를 나타내었다.

(5) 23°C에서 열전도도는 A-grade의 경우 0.0210 W/m/K, I-grade의 경우 0.0244 W/m/K를 나타내었다.

HFC-365mfc를 사용하여 발포한 경질폴리우레탄 폼의 물성 및 기계적 특성들은 LNG 저장탱크용 단열재로 사용하기에 적합하며 HCFC-141b를 사용하여 발포한 경질폴리우레탄 폼과 비교할 때도 상온 및 극저온에서의 기계적 강도 등의 차이가 없거나 매우 작았으며 열전도도 또한 차이를 발견할 수 없었다.

이상의 결과들로부터 HFC-365mfc를 이용하여 발포한 경질폴리우레탄 폼은 LNG 저장탱크용 단열재로서 HCFC-141b를 이용하여 발포한 경질폴리우레탄 폼 단열재를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- [1] R. E. Berrier, S. N. Singh and J. S. Costa, "Hydrocarbon Blown Rigid Polyurethane Foam for the Boardstock Industry - A Novel Approach", *Journal of Cellular Plastics*, **35**, 311-327, (1999)
- [2] 국립기술품질원, 한국정밀화학공업진흥회, "발포용 CFC 대체물질 사용 실태 조사 평가와 용도개발", pp.37, (1998)
- [3] George Woods, "The ICI Polyurethane Book", 2nd Ed., pp.166, (1990)
- [4] Japan Gas Association Commite on LNG Inground Storage "Recommend Practice for LNG Inground Storage", pp.13-25, (1979)
- [5] K. T. Dishart, J. A. Creazzo, and M. R. Ascough, "The DuPont Program on Fluorocarbon Alternative Blowing Agents for Polyurethane Foams", *Polyurethanes World Congress 1987*, pp.59-66, (1987)
- [6] Francis J. Norton, "Thermal Conductivity and Life of Polymer Foams", *Journal of Cellular Plastics*, pp.23-37, (1967)
- [7] J. A. Thoen, H. J. M. Grunbauer, and C. F. Smiths, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **67** (1992)