

發泡體의 生成原理와 應用

The Theory of Foam Formation and the Application of Foamed Plastics

李 瑞 鳳*

序 論

高分子 發泡體는 氣泡가 固體 狀態의 高分子 內에 共存하고 있는 二重狀態의 物體를 말하고 있다.

發泡體 (Cellular plastics=Plastic foams=Expanded plastics)는 cellulose 高分子의 發泡體인 나무를 使用하기 始作한 原始時代부터 人間에게 重要한 役割을 했다. "Cellula"란 말의 語源은 라틴어로 "매우 작은 氣泡"란 뜻이며 실제로 나무 속에는 수많은 氣泡가 있다.

發泡體인 나무는 무게에 비해 強度가 좋으며 코르크는 좋은 斷熱性和 彈力性을 가지고 있다.

이와 같은 事實들은 오늘날 使用되고 있는 여러 가지 合成 高分子 發泡體의 開發動機가 되었으며 開發에 必要한 知識을 提共했다.

最初의 合成 高分子 發泡體는 石炭酸 樹脂 成形 過程에서 원하지 않은 發泡體가 된 것을 發見한 것이며 工業化된 最初의 高分子 發泡體가 1910~1920年 經에 만들어진 고무 스펀지(Sponge rubber)이다. 오늘날 많이 使用되고 있는 合成 高分子 發泡體들의 開發에 대한 歷史的 事實을 要約하면 Table 1 과 같다.

大部分의 高分子物이 發泡體로 만들어 질 수 있으나 商業的으로 開發된 것은 소수에 불과하고 使用되는 量은 polyurethane, polystyrene, poly(vinyl chloride)와 polyolefin系등이 가장 많다.

그러나 지난 수년에 걸쳐 high density polyethylene, 改質 polyphenylene oxide, polycarbonate와 ABS等, 荷重을 견딜 수 있는 構造物로서 이들 發泡體의 活用이 增加 하고 있다¹.

이 외에도 纖維補強 發泡體와 hollow glass, ceramic 또는 高分子 매트릭스에 分散된 plastic microsphere로 이루어진 複合物質인 syntactic foam과 같이 發泡體에 固體性분이 添加된 것도

Table. 1 고분자 발포체의 개발에 관한 역사

연 대	고분자 발포체	참고문헌
1920-20	Cellular	3
1920	Cellular ebonite	4
1929	Latex foam rubber	3
1934	Phenol formaldehyde resin	5
1940	Urea formaldehyde resin	4
1942	Poly(vinyl chloride), rigid and flexible	6
1942	Polyurethane, rigid	6-8
1944	Cellulose acetate	9
1944	Polystyrene, expanded	7
1944	Polyethylene	7
1949	Epoxy resin	7
1950	Cellular acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer	10
1952	Silicones	7
1952	Polystyrene, expandable	7
1952	Polyurethane, flexible	8
1958	Polyethylene, low-density	11

* 韓國化學研究所 고분자 1 연구실 (Suh-Bong Rhee, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 9, Daeduck, Chungnam, Korea)

같은 방법으로 분류되어 왔으며 흔히 사용되는 방법이다.

이들의 복잡한 성질 때문에 고분자 발포체는 다수는 기포의 형태, 기계적 성질에 따른 분류이다.

고분자 발포체는 물질 속에 수많은 기포가 분산되어 있으며, 기포의 형태에 따라 열린 기포(open cell)와 닫힌 기포(closed cell)로 구분된다.

Fig. 1의 (a)에서 보는바와 같이 열린 기포에서는 작용된 힘에 의해 기체가 고분자 매트릭스를 통해 흐르나, 닫힌 기포(b)는 기포벽을 통해 흐르며 실제로 발포체에는 완전한 열린 기포와 닫힌 기포가 존재하기 어려워 이들 두 상태가 공존한다.

또한 고분자 발포체는 고분자의 물성에 따라硬质 발포체(rigid foam), 半硬质 발포체(Semi-rigid foam)와 軟性 발포체(flexible foam)로 구분되는데 Skochdopole와 Rubens²는 고분자 매트릭스가 결정 상태로 존재하거나, 無定形일 경우 유리轉移溫度보다 낮은 상태로 존재할 때 硬质 발

포체로, 結晶熔融溫度나 유리轉移溫度보다 높은 상태로 존재할 때를 軟性 발포체로 定義했다. 이러한 분류에 의하면 대부분의 polyolefin, polystyrene, phenolic, polycarbonate, polyurethane 발포체는 硬质 발포체로 고무 발포체, elastomeric polyurethane, plastizised poly(vinyl chloride)는 軟性 발포체로 볼 수 있으며 ASTM 定義에 따르면 硬质 발포체는 딱딱하고 彈性率(modulus of elasticity; E)이 23°C에서 7000kg/cm² (100,000psi), 半硬质 발포체는 彈性率 이 10,000~100,000psi, 軟性 발포체는 彈性率 이 10,000psi 이하를 말한다.

고분자 발포체의 용도로는 고분자 물질 속에 기포가 분산되어 있어 기체의流動이 없어 熱傳導가 낮아 주로 斷熱材로 쓰이나 이외에도 防音劑, 건축물의 構造物, 裝飾物 등 그 용도는 多樣하다.

본 보고서에서는 고분자 발포체의 生成原理와 應用에 대한 소개를 하고자 한다.

發泡体 生成原理

고분자 발포체는 液体狀態에서 수많은 기포를 분산시킨후 여러가지 방법으로 이 상태를 安定化 및 固化시켜 製造한다.

기포를 분산시키는 방법은 다음 네 가지가 있다.

① 液狀의 고분자 물질을 機械적으로 저어줌으로써 空氣를 液体속에 분산시키는 방법

② Freon이나 Pentane과 같은 沸點이 낮은 發泡劑(blowing agent)를 液体속에 분산시켜 沸點 이상으로 加熱하는 방법

③ Peroxide 化合物, azo化合物과같이 加熱하면 分解하여 氣体を 發生시키는 物質을 混合하여 加熱하는 방법

④ 알루미늄 같은 金屬粉末을 분산시킨다음 산 또는 알칼리를 加하여 氣体を 發生시키는 방법 등이 있다.

기포가 분산된 상태를 安定化시켜 發泡体を 製造하는 방법은 다음과 같다.

① 熱可塑性 樹脂를 加熱하여 녹인 다음 發泡化시키고 冷却하여 安定化시키는 방법

② 熱硬化性 樹脂를 硬化되기 전에 發泡시켜

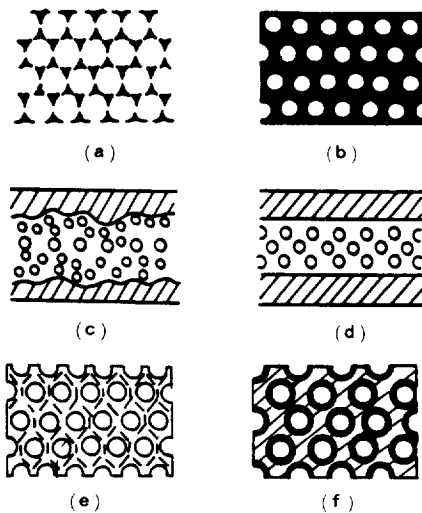


Fig. 1. 高분자 發泡体의 種類
(a) Low-density open-cell foam, (b) High-density closed-cell foam, (c) single-component structural foam with cellular core and integral solid skin, (d) multicomponent structural foam, (e) fibre-reinforced closed cell foam and (f) syntactic foam.

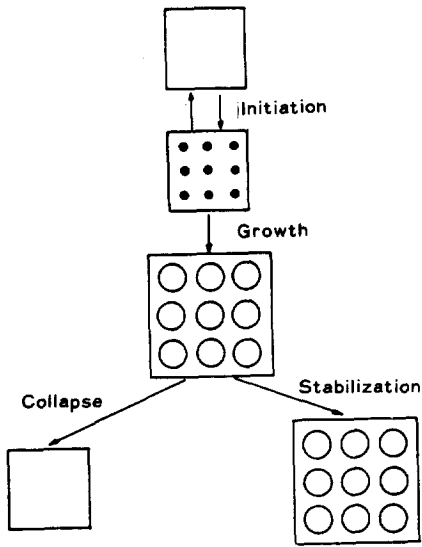


Fig. 2. 發泡体の 生成 段階

서 硬化시키는 方法

③ Latex를 發泡시킨 다음 相變化에 의해 安定化시키는 方法

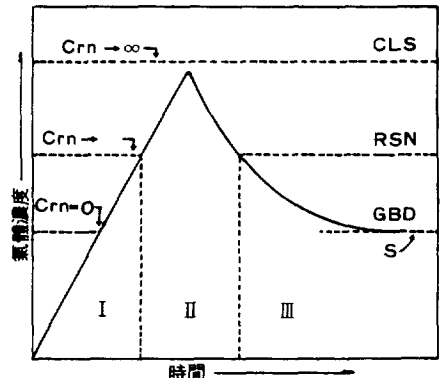
④ 高分子 物質 속에 包含된 異物質을 除去함으로써 氣泡을 만드는 方法等이 있다.

만드는 氣泡의 生成, 成長, 安定化 過程에 대하여 살펴보기로 한다.

氣泡의 生成 發泡 造成物 (expandable formulations) 속에 있는 發泡劑는 加熱하거나 化學的 反應을 시키면 氣體를 發生하며 이 氣體들이 모여서 氣泡을 生成하게 된다. 이 過程을 圖示하면 Fig. 3 과 같다^{8,13,14}.

Fig. 3 에서 보는 바와 같이 溶液속에서 氣體가 發生하면 氣體濃度가 증가하여 飽和濃度를 넘게 된다 (영역 I; supersaturated) 過飽和 狀態에서는 氣泡의 生成이 始作되며, (영역 II; self-nucleation) 氣泡生成으로 溶液 속의 氣體濃度가 급격히 減少하여 氣泡生成 速度가 줄어든다.

溶液 속의 氣體는 生成된 氣泡 속으로 擴散되어 (영역 III; diffusion) 溶液속의 氣體濃度가 줄어들며 飽和濃度에 도달하면 擴散이 끝난다. 이때 氣体の 擴散은 작은 氣泡에서 큰 氣泡로 일어나며 이 速度는 液狀의 溫度나 粘度 등에 의해 決定



Crn=Nucleation rate
 CLS=Critical limiting supersaturation
 RSN=Rapid self-nucleation partial relief of supersaturation
 GBD=Growth by diffusion
 S=Saturation

Fig. 3. 氣體濃度, nucleation, cell의 成長과의 關係

된다.

氣泡生成地域 (II 地域)의 始作은 發泡 造成物에 크림과 같은 모양이 生成될 때이다. 그래서 크림 상이 生成될 때까지의 '時間 (地域 II의 期間)을 "Cream time"이라고 불리며 發泡 造成物에 따라 다르지만 대체로 0.001~30초 정도이다.

氣泡生成期間 (II 地域)은 명확하게 確立되어 있는 않지만 氣泡가 처음 生成하기 始作할 때부터 부피가 最高로 될 때까지의 期間 보다는 약간 짧다고 본다. 이 期間은 대략 20~120초 정도이며 發泡 期間동안 氣體는 계속 生成된다.

熱可塑性 樹脂를 發泡시킬 때처럼 高溫 高壓에서 大氣壓으로 급격히 還元시킴으로서 氣泡生成 期間을 훨씬 짧게 할 수 있다.

여기서 氣泡生成에 影響을 주는 因子들과 效果에 대해 說明하기로 한다. 氣泡生成에 影響을 주는 因子는 氣泡生成 促進劑 (nucleating agent), 氣體濃度, 反應速度, 界面活性劑 등이 있다.

대부분의 發泡造成物에는 發泡生成 促進劑가 存在한다. 氣泡生成 促進劑는 Silica나 Silicone

Oils 등과 같이 微細하게 分散된 粒子면 可能하다. 이 氣泡生成 促進劑를 가하면 氣泡生成 促進劑가 없을 때 보다 낮은 氣體濃度에서 氣泡의 生成을 可能하게 하므로 더 많은 微細한 氣泡들이 生成된다.

發泡 造成物 속에 녹아있는 氣體도 發泡에 影響을 준다. 만약 溶解된 氣體가 많다면 發泡劑에 의한 氣體發生이 되기 전에 飽和狀態에 가까워지므로 氣泡生成이 빨라지며 微細한 氣泡가 生成된다. 그리고 發泡造成物에 分散된 氣泡도 發泡에 影響을 주며 氣泡生成이 없이도 溶液속에 分散된 氣體가 擴散할 場所를 提供한다.

反應速度를 조절하는 觸媒의 濃度도 發泡에 影響을 준다. 觸媒의 濃度가 증가하면 反應이 빨라져 發熱 重合反應界의 溫度를 높여주고 發泡劑에 의한 氣體發生을 促進시킨다. 表面張力과 粘度가 낮은 重合初期에 氣體 濃度を 높여 주므로 氣泡의 生成을 빠르게 하며 微細한 氣泡가 生成된다.

界面活性劑에 의한 表面張力の 減少는 氣泡生成에 必要한 氣體濃度を 낮추어 위와 같이 微細한 많은 氣泡가 生成되게 한다^{15,16}.

氣泡의 成長과 安定化 流体 속에서의 氣泡의 成長은 氣泡 内外部の 壓力差에 의해 調節된다. 이 壓力差는 다음 式 1과 같다¹⁵.

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (1)$$

여기서 ΔP 는 氣泡 内外部の 壓力差이며 γ 는 表面張力 r 은 氣泡의 半徑이다. 이 式(1)에서 半徑이 작은 氣泡의 内部壓이 큰 氣泡의 内部壓보다 크다. 半徑이 r_1, r_2 인 두 氣泡의 内部壓 차이 ΔP_1^2 는 다음 式(2)와 같다.

$$\Delta P_1^2 = 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2)$$

따라서 溶液 속에서 氣體의 擴散은 작은 氣泡에서 큰 氣泡로 간다. 고로 작은 氣泡는 없어질려는 影響이 있고 큰 氣泡는 더욱 커지며 時間이 지남에 따라 氣泡의 크기는 증가하고 粒子數는 줄어든다.

式(2)에서 表面張力이 낮으면 氣泡의 크기에 따른 壓力差異가 줄어들므로 擴散에 의한 氣泡의 消

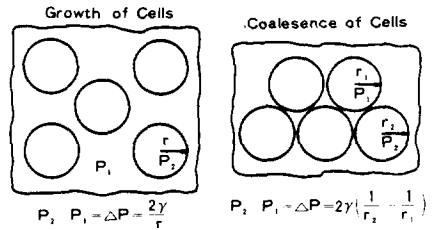


Fig. 4. Cell의 成長과 消滅의 關係

滅이 적어지며 平均氣泡 크기가 작아진다.

發泡 造成物속에 表面張力을 떨어뜨리는 界面活性劑를 添加하는 것은 이와 같은 原理를 利用한 것이다.

氣泡의 生成 成長에 의한 自由에너지 증가 ΔF 는 다음 式(3)과 같다¹⁵.

$$\Delta F = rA \quad (3)$$

여기서 A 는 氣體의 表面積이다. 式(3)에서 自由 에너지는 表面積에 비례하여 증가 하므로 表面積을 될 수 있는 한 적게 하려는 경향이 있다.

즉, 작은 氣泡를 많이 生成하는 것보다 큰 氣泡를 만들려고 하며 만들어진 氣泡를 安定化 시키지 않으면 氣泡들이 합쳐져 結局은 消滅된다.

여기서도 表面張力을 줄이면 自由 에너지 증가를 줄일 수 있으므로 微細한 氣泡를 만드는데 도움을 준다.

이와 같은 原理들을 應用하면 실제 高分子 發泡體 製造에 影響을 미치는 다음과 같은 效果들을 說明할 수 있다.

- ① 界面活性劑 등의 添加로 인한 表面張力の 減少는 微細한 氣泡의 生成을 도우며 擴散에 의해 큰 氣泡가 生成되는 것을 抑制시킨다.
- ② 粘度의 급격한 증가는 氣泡膜이 얇아지는 것을 防止하며 生成된 氣泡를 安定化 시킨다.
- ③ 密度가 낮은 發泡體 製造시 너무 微細한 氣泡를 만들려고 하면 氣泡膜이 깨지기 쉽다.
- ④ 混合의 不均一이나 異物質에 의한 部分的인 表面張力の 減少는 氣泡를 손상시킨다.
- ⑤ 熱可塑性 樹脂를 發泡시킬 때 처럼 고점도에서 發泡시킬 경우에는 安定化되는 速度가 빠르므로 界面活性劑를 使用할 必要가 없다.

高分子 發泡體 製造方法

高分子 發泡體 製造原理은 앞에서 言及했다. 여기서는 高分子 發泡體 製造方法을 具體的인 例를 들어 說明하기로 한다.

發泡體 製造方法을 分類하는 여러 가지 方法이 있으나 여기서는 安定化 方法에 基礎를 두었다.

物理的 安定化 方法에 의한 發泡體 製造 이 方法은 可熱, 冷却, 可壓 等을 使用하여 發泡體를 製造하며 polystyrene, poly(vinyl chloride)¹⁷, Polyolefins¹⁸와 같은 熱可塑性 樹脂 發泡體 製造에 利用된다. 여기서 이 方法을 使用하여 發泡體를 製造하는 代表的인 高分子인 Polystyrene 發泡體 製造方法을 例로 說明한다.

polystyrene發泡體 製造方法은 發泡劑를 分散시킨 polystyrene beads를 軟化點 以上으로 可熱하여 發泡시키는 方法과 發泡劑를 含有한 polystyrene 熔融物을 壓出成形(extrusion molding)에 의해 製造하는 方法이 있다.

Polystyrene beads를 製造하는 方法은 發泡劑 存在下에서 高分子粒子를 加熱하여 發泡劑가 粒子속으로 浸透하도록 하거나¹⁹ styrene 단량체(monomer)를 發泡劑 存在下에서 重合시켜 重合 beads속에 發泡劑가 浸透하게 하는 方法²⁰이 있다.

一般的인 發泡劑로는 pentane hexane halocarbons나 이들의 混合物²¹도 使用된다.

이들 發泡 可能的인 粒子를 最終發泡體로 만드는데 一般的으로 두 過程으로 수행한다.

첫째 課程은 粒子를 증기나 溫水, 높은 溫度의 空氣로 연화점 以上으로 加熱하면 膨脹하여 原物質의 低密度 복제품이되는데 이것을 前發泡(pre-foamed) beads라 한다.

前發泡가 完全히 끝나면 成形機에 넣고 채운후 증기를 가하여 연화점 以上으로 加熱한다. 이때 두번째 膨脹이 일어나 bead사이의 空間을 채우고 beads들이 합쳐져서 完成된 成形品이 된다. 發泡 構造의 安定化는 成形機속에서 成形物을 冷却함으로 이루어 진다. 發泡體의 密度는 前發泡 粒子의 比重에 따라 調節된다.

壓出成形은 發泡劑를 分散시킨 高分子 物質을 加壓된 應出機속에서 熔融시킨다. 이 溶液을 작은관(orifice)을 통하여 成形機로 壓出し킨다. 이 高分子는 즉시 發泡되고 冷却되어 安定化되며 적당히 膨脹했을 때 適宜安定性을 유지할 만한 強度를 갖는다. 이 境遇의 安定化는 高分子 物質을 軟化點 以下로 冷却시킴으로서 이루어 진다.

이와 같은 冷却은 發泡劑의 氣化와 膨脹에 의한 吸熱과 外部로의 熱損失에 의해 얻어진다. 이 工程에 의해 0.01~0.06g/cc 정도의 比重을 갖는 發泡體를 製造할 수 있다²².

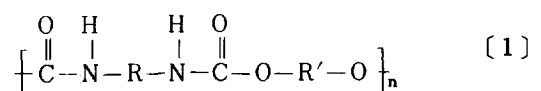
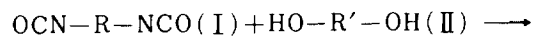
그 외의 方法으로는 射出成形(injection molding)에 의해 polystyrene發泡體를 製造할 수도 있으며²³原理는 壓出成形과 같다.

化學的 安定化에 의한 發泡體 製造 이 方法은 發泡時 重合反應을 進行시켜서 高分子 物質을 만듦으로서 安定化 시키는 方法으로 物理的 安定化 方法보다 더 많은 發泡體 製造에 使用되고 있다. 이것은 熱加塑性 樹脂보다 硬化反應速度가 빠르나 調節 可能하고 空氣에 의한 妨害를 받지 않은 縮重合에 더욱 적당하다.

이 方法에 의해 發泡體를 製造할 수 있는 高分子는 polyurethane⁸, epoxy resin²⁴, phenolic resin²⁵, silicone resin, urea resin²⁷ 등의 熱硬化性 樹脂와 加黃에 의해 安定化시키는 rubber²⁸와 ebonite²⁹ 등이 있다.

여기서 이 方法에 의해 發泡體를 製造하는 典型的인 高分子인 polyurethane 發泡體 製造方法에 대해 살펴보기로 한다.

Urethane 發泡 造成物 속에는 多官能機를 가지고 있는 isocyanate (I)와 수산기를 包含한 高分子(II), 反應速度와 反應形態를 調節하는 다른 添加劑가 있다. Isocyanate (I)와 polyol (II) 이 反應할때 여러 가지 副反應이 일어나지만 主反應式은 反應式[1]과 같은 urethane의 生成이다.



Isocyanate와 물이 反應할때 二酸化炭素(CO₂)가 生成되는데 硬質이나 軟性 polyurethane發泡體 製造時 發泡劑로 作用한다.

이 發泡劑는 특히 軟性 發泡體 製造에 重要하다. 硬質 發泡體 製造時 發泡劑는 halocarbon과 같은 揮發性 液体를 使用한다.

Urethane 發泡體 生産의 一般的인 方法은 發泡 造成物을 均一하게 混合하고 反應條件을 調節하여 反應에서 熱로 發泡劑를 氣化시켜 發泡 造成物을 부풀게 하고 架橋反應에 의해 膨脹된 狀態를 安定化시킨다. 이때 膨脹에 의해 원하는 比重에 到達하는 時間과 安定化되는 時間을 일치시키는 것이 매우 重要하다.

最終 發泡體의 物理的 性質은 反應式(1)에서의 R과 R'의 構造와 最終高分子의 架橋度에 따라 硬質 發泡體에서 架橋사이의 平均分子量은 400~700정도이고 半硬質은 700~2500, 軟性은 2500~20000 정도이다.

그 외의 方法 高分子 發泡體 製造 方法은 앞에서 說明한 것 이외에 다음과 같은 方法들이 있다.

첫째, 液体인 高分子 物質 속에 氣泡를 機械的으로 分散시킨 다음 安定化시키는 方法(frothing method).

둘째, 液体高分子 溶液 속에 starch, 發泡poly-styrene, 결정망초 등을 分散시킨 다음 高分子를 安定化시킨 後 이 物質들을 除去하는 方法(leaching method).

첫째 方法(frothing method)의 例는 latex rubber³⁰와 urea resin²⁷ 發泡體 등이 있다.

여기서 latex rubber 發泡體 製造過程을 알아 보기로 한다.

Latex 水溶液 속에 氣泡를 分散시키고 latex를 重合시키면 水溶液 속의 latex粒子는 凝集하여 連續的 고무상을 形成한다. 이때 界面活性劑의 活性를 잃게하면 親水性 비누막인 latex막이 깨어져서 latex는 氣泡의 連結 部分으로 浸透하여 發泡構造를 갖는다. 이 發泡構造를 安定化시키면 latex rubber發泡體가 된다.

이 方法은 Dunlop process와 Talalay process 등이 있는데 Dunlop process는 化學的 凝集劑(例:solium fluorosilicate)의 使用으로 고무 粒子를 凝集시키고 비누를 非活性化 시킨다.

Talay process는 고무를 열려서 凝集시키고 二酸化炭素로 비누를 非活性化시킨다.

이렇게 發泡體를 製造할 수 있는 고무로는 natural rubber, SBR rubber 등이 있다.

둘째 方法(leaching method)으로 發泡體를 製造할 수 있는 高分子는 polyethylene³¹, polyvinyl chloride²¹, Cellulose³² 등이 있다. 이 工程에 의한 cellulose sponge 製造 方法은 우선 펄프로 비스코스(viscose) 溶液을 만들고 여기에 補強劑와 기타 添加物을 加한 後 결정망초를 除去하면 cellulose sponge가 된다.

세째 方法(sintering method)의 例는 앞에서 說明한 polystyrene beads를 使用한 發泡體 製造 方法이 있으며 polyethylene, polytetrafluoroethylene³³ 發泡體 製造에 이 方法을 使用한다.

發泡體 物性的 決定 因子

發泡의 物性は 構造的 因子라고 불리우는 發泡體의 組成 및 氣泡의 形態와 關係가 있다. 이들 構造的 因子가 發泡體 物性に 어떤 影響을 주는지 살펴보기로 한다³⁴.

比重 比重은 가장 重要한 因子中的 하나이며 이것의 重要性은 高分子 發泡體가 처음 만들어졌을때 부터 認識되었고 여기에 대해 깊이 研究되어 왔다. 比重은 高分子 發泡體의 壓縮強度, 引張強度를 包含한 모든 強度的 性質을 決定하는 直接的인 因子이며 比重이 증가함에 따라 強度的 性質이 좋아진다. 그러나 大部分의 境遇 斷熱性과 價格은 比重이 減少할수록 좋아진다.

氣泡의 構造 發泡體中的 氣泡 크기, 모양, 個個 氣泡의 配置 등은 發泡體 物性を 左右하는 重要한 因子이다.

① 氣泡의 크기: 氣泡의 크기는 垂直座標의 x, y, z軸중 어느 한 方向 또는 그 以上の 直徑을 測定하는 方法³⁵과 平均氣泡의 부피에 의해 測定하

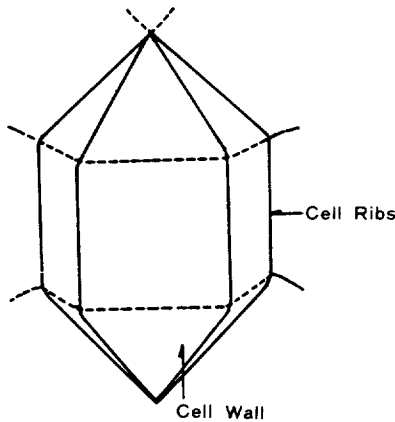


Fig. 5. 十二面体の Cell의 構造

는 方法³⁶이 있으며 이것은 發泡體의 機械的 熱的 性質을 左右한다. 大部分의 경우 氣泡 크기가 작고 氣泡數가 많을 수록 彈性, 電氣 및 熱傳導度, 強度의 物性이 좋아진다.

② 氣泡의 모양: 氣泡의 모양은 最終製品의 比重과 發泡處理製造時 膨脹해서 安定化되지 않았을 때 發泡構造에 가해진 外部의 힘에 의해 決定된다. 外部의 힘이 없이 發泡體를 製造할 때 氣泡의 부피가 全體 部피의 70~80%以下가 되면 氣泡은 圓形이나 橢圓形이 되려고 한다. 氣泡의 부피가 이보다 클 때 正12面體를 포개놓은 形態에 가 까워진다³⁶. 실제 發泡體에서 위의 主張이 立證되고 있으나 어떤 特定한 形態의 넓은 範圍의 變形이 일어난다. 이와 같은 모양과 크기의 광범위한 分布는 物性和 氣泡構造와의 정량적인 關係를 技術하기 힘들게 된다.

③ 열린 氣泡의 比率: 氣泡의 많은 수가 서로 連結되어 있으면 氣體의 流動이 自由로우며 열린 氣體가 한 氣泡에서 다른 氣泡로 얼마나 빨리 지나갈 수 있는지에 의하여 決定된다. 그러나 氣體나 液体의 種類에 따라 열린 氣泡의 벽을 通過하는 速度가 다르므로 한번의 測定으로 열린 氣泡의 含量을 決定하기는 힘들다. 열린 氣泡의 含量이 많으면 水分이나 증기의 透過度가 크므로 濾過나 吸收, 防音 등의 用도에 使用하기 좋다. 反對로 닫힌 氣泡의 含量이 많으면 水分이나 증기의 透

過度가 낮고 強度 및 斷熱性이 증가하므로 構造의 應用, 斷熱材, 부표 등으로 使用할 수 있다.

高分子의 組成 高分子 發泡體는 母體인 高分子의 性質 및 發泡體 構造에 의해 決定된다. 高分子 상에는 뿐만 아니라 다른 添加劑들도 包含되어 있다. 高分子 發泡體의 化學的 安定性, 溫度 安定性, 난연성, 내후성 등의 物性은 高分子 自體의 物性에 의해 決定되므로 高分子 發泡體의 應用時에는 高分子의 選擇이 重要하다.

高分子의 形態 高分子相의 配向性, 決定性 등의 條件도 역시 重要的 因子이다. 高分子의 形態는 發泡體 製造時 膨脹과 安定化時에 가해진 壓力에 決定되므로 氣泡의 모양과 根本적으로 연관되어 있다.

高分子 發泡體의 應用

高分子 發泡體는 高分子中에 氣體가 分散되어 있으므로 다음과 같은 特殊한 性質을 가지며 이것을 應用하여 여러가지 用途에 使用하고 있다.

(1) 氣體가 高分子 보다 가볍기 때문에 比重이 낮으며 比重은 分散된 氣體의 量에 따라 決定되고 單位부피의 高分子 發泡體의 價格도 그만큼 줄어든다. 이와 같은 長點 때문에 空間의 채움이나 包裝에 高分子 發泡體가 많이 쓰이며 比重이 낮기 때문에 浮標로도 使用된다.

(2) 高分子 發泡體는 強度가 없는 氣體를 添加했으므로 強度는 低下되나 무게에 대한 強度(weight to strength ratio)가 높아진다. 이와 같은 長點을 살려 發泡體 外面에 高強度物質을 接合하여 構造的 應用에 使用한다.

(3) 高分子 中에 氣體가 들어 있으면 강한 衝擊이 直接 傳達되지 않고 吸收된다. 또 壓縮할 수 있는 氣體가 軟性이나 半硬質 發泡體 中에 包含되면 觸感이나 外觀을 좋게하므로 自動車 部品이나 여러 가지 裝飾物로 많이 使用된다.

(4) 高分子 發泡體의 또 하나의 長點은 소리를 吸收하는 것이다. 특히 열린 氣泡의 構造를 갖는 發泡體의 경우 防音效果가 뛰어나 防音劑로 많이 使用된다.

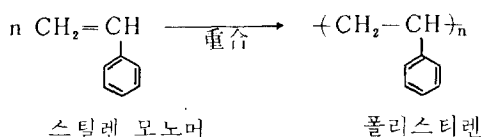
(5) 高分子發泡體는 좋은 電氣的 性質을 갖는다. 持히 樹脂나 여기에 分散된 氣體가 좋은 節電的 性質을 가졌을 경우 더욱 좋아진다.

(6) 斷熱材

高分子 및 無機質 發泡體의 重要한 應用은 熱效率을 높이기 爲한 斷熱材로의 應用이다. 高分子 發泡體는 저렴한 價格과 높은 斷熱性 때문에 斷熱材로 가장 많이 使用되고 있다.

이에 대한 簡略한 製造方法과 應用面을 說明코자 한다.

發泡 폴리스티렌 폴리스티렌은 스티렌 單量體(monomer)로 부터 合成된다.



重合方法은 여럿이 있으나 發泡體 비드(bead) 製造에는 懸濁重合方法에 따른다.

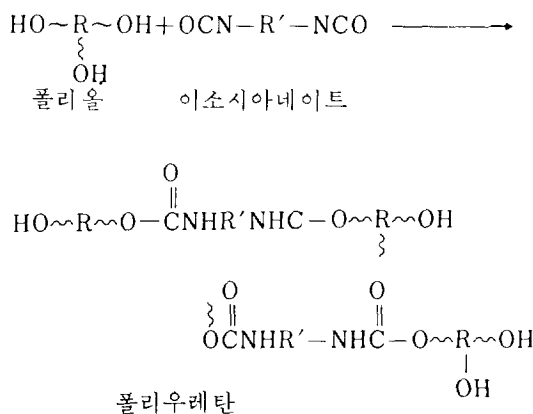
具體的으로 說明하면 重合時에 低沸點 炭化水素, 例를 들어 펜탄 같은 것을 發泡劑로 添加하면 發泡劑가 含有된 비드가 生成되고 이 비드에 熱을 가하여 發泡成形 시키면 發泡 폴리스티렌이 製造된다.

위 方法 外에 壓出發泡方法이 있는데, 이것은 폴리스티렌 熔融物과 發泡劑를 壓出器를 通하여 混合 發泡시키는 方法이다. 이때 使用되는 發泡劑로는 n-부탄, n-펜탄과 같은 低沸點炭化水素, 혹은 弗素化 炭化水素가 使用되고 있다.

發泡 폴리스틸렌은 여러 가지 두께와 密度를 가진 版이나 슬라브의 形態로 혹은 特別한 斷熱用途로 成形된 形態로 使用된다. 基本的인 特性으로는 다른 建築斷熱材에 비하여 낮은 熱傳導도를 가지며, 가벼운 무게는 폭넓게 變化되는 機械的 性質을 가지도록 어떠한 密度의 生產品도 製造할 수 있다. 쉽게 切斷되고 附着도 시킬 수 있어 建築의 넓은 範圍에 使用이 可能하며, 自己消火能力을 갖도록 하고, 케인트, 接着劑 등의 溶媒와 燃料에 安定하도록 製造될 수 있다. 매우 有利한 價格과 性格을 가진다.

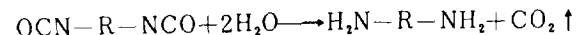
代表的인 用途로는 低温貯藏 斷熱材, 바닥과 基礎工事의 斷熱, 壁面斷熱, 지붕과 天井의 斷熱等이다.

폴리우레탄 發泡體 폴리우레탄은 이소시아네이트기(-NCO)를 두개 이상 가진 폴리이소시아네이트와 히드록시기(-OH)를 三個以上 가진 폴리히드록시化合物(폴리올)과의 反應으로 生成된다.



여기에 使用되는 폴리올은 構造狀 폴리에스테르系, 폴리에테르系 그리고 히드록시기를 가진 天然物로서 피마자油와 그의 誘導體系로 나뉜다. 이 중에 폴리에스테르系와 폴리에테르系가 가장 널리 使用되나, 目的으로 하는 生成물에 따라 決定된다. 또한 이소시아네이트로는 現在 가장 많이 使用되는 것으로 TDI(toluenediisocyanate), MDI(4,4'-diisocyanatodiphenyl methane)이 있는데 이것 또한 使用物에 따라 最終生成物의 物성이 달라진다. 또한 폴리올과 이소시아네이트의 配合比率에 따라서 서로 物性に 많은 差異를 나타낸다.

發泡劑로는 물 혹은 弗素化 炭化水素 등이 使用된다. 여기서 물은 過剩의 이소시아네이트基와 反應하여 二酸化炭素를 發生하기 때문에 發泡劑로 有用하다.

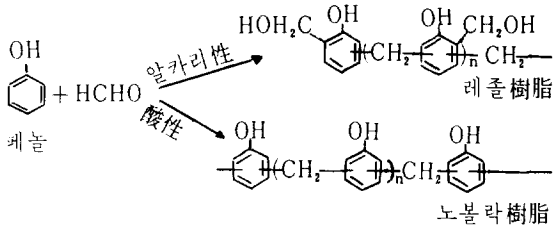


또한 트리에틸디아민(Dabco)과 디부틸주석유릴酸과 같은 触媒와 실리콘系の 界面活性劑를 添

加하여 發泡 시킨다.

폴리우레탄 發泡體는 軟性和 硬性, 두 가지로 구분되며 版, 슬라브 혹은 成形된 形態로 쓰이고 어떠한 한곳에 부어넣거나 스프레이 또는 거품을 일으켜 施工하는 技術로도 使用될 수 있다. 基本的인 特性으로는 특히 낮은 熱傳導度를 가지고 있고 다른 斷熱材에 比하여 價格이 비싼 대신 높은 強度對 무게 比를 가지고 있다. 다른 材料와 강하게 接着할 수 있고 낮은 氣體透過度를 가지고 있으며, 높은 溫度에서 良好한 強度를 유지한다. 복잡한 形態를 가진 空間에 現場施工을 할 수 있다. 代表的인 用途로는 파이프 被覆材, 모든 種類의 冷凍器, 輕量샌드위치形 판넬의 中心材, 二重壁과 지붕의 斷熱材이다.

페놀 發泡體 페놀과 포름알데히드의 縮合物을 發泡시킨 것으로 重合狀態에 따라 둘로 나뉜다. 酸性에서 페놀을 過剩으로 하여 重合시킨 것을 노볼락(novolac) 樹脂, 알칼리성에서 포름알데히드를 過剩으로 하여 重合시킨 것을 레졸(resole) 樹脂라 부르며 化學的 構造의 差異는 아래와 같다.

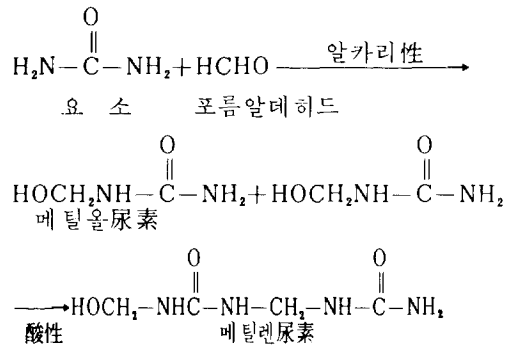


레졸 樹脂는 分子량이 작고 메틸올基(-CH₂OH)에 의해 水溶液 狀態로 될 수 있으며, 強酸에 의해 液이 酸性이 되면 물을 잃으며 高重合度의 三次元的 構造로 바뀐다. 페놀樹脂의 合成後 이것에 黃酸, 鹽酸, 磷酸 等과 混合 發泡 시키면 페놀 發泡體가 된다. 여기에 使用되는 界面活性劑로는, 水溶解性이며, 酸에 安定하고, 非이온系인 실리콘系와 트윈(Tween; Ethylene oxide condensate)系가 쓰이며 發泡劑로는 弗素化 炭化水素, 혹은 n-헥산, 헵탄과 같은 低沸點 炭化水素가 있다. 또한 柔軟性 向上을 위한 柔軟劑로 樹脂合成 도중에 폴리비닐알코올, 레조시놀(resor-

cinol), 메타-크레졸 等を 添加한다.

페놀 發泡體는 版狀과 벽돌 形態 그리고 現場에서 前進發泡施工으로 使用된다. 低廉한 價格이며, 良好한 機械的 強度를 가진다. 自己消火能力이 있으며 높은 溫度에서도 良好한 強度를 유지한다. 代表的인 用途로는 샌드위치형 판넬 內의 中心材 等이 있다.

요소-포름알데히드 發泡體 요소와 포름알데히드의 縮合物을 發泡시켜 얻은 發泡體로서 페놀 發泡體와 마찬가지로 酸性에서와 알칼리성에서 反應시킬 때 生成되는 物質이 各各 다르다. 여기서 실제로 發泡體 製造에 使用되는 樹脂는 요소 對 포름 알데히드의 比를 1:1.6~2로 하여 알칼리성에서 反應시킬 때 얻어지는 것이다. 이것을 發泡劑를 含有한 酸溶液을 触媒와 混合하면서 壓縮空氣로 스프레이할 때 發泡體가 얻어지며 서서히 硬化되어 發泡體가 된다.



界面活性劑로는 alkyl benzene sulfonate系의 化合物을 使用하여 強度 補強을 위해 폴리에틸렌 글리콜과 퍼퓨릴알코올(Furfuryl alcohol)을 添加하기도 한다.

요소-포름알데히드 發泡體는 슬라브 혹은 現場發泡施工으로 使用 된다. 特性으로는 良好한 斷熱效果를 나타내나 機械的 強度가 떨어진다고 報告되어 있다. 매우 낮은 密度를 가지고 있어 미리 設置된 建築에 發泡된다. 代表的인 用途로는 二重壁의 斷熱이다.

發泡 PVC 重合된 그 自体만의 PVC(poly vinyl chloride)는 단단하고 脆弱한 플라스틱이나 디옥틸프탈레이트(DOP) 같은 可塑劑에 添加하

여 加添하면 液狀의 플라스틱(plastisol)이 生成된다.



이것을 壓縮容器에 넣고 二酸化炭素 같은 不活性 氣로 壓力을 加하면서 容解시킨후 壓力을 풀면서 發泡시키면서 냉각하여 發泡體를 製造한다. 다른 方法으로는 아조디카본아미드나 아조비스이소부틸로 니트릴(AIBN) 같은 有機아조 化合物이나 탄산수소칼슘 같은 無機物을 플라스틱과 混合하고 加熱하면 이들 化合物이 分解되며 發生되는 氣에 의해 發泡되는 方法이다. 이와 같이 하여 얻어지는 것은 軟質 發泡體이며, 硬質 發泡體는 좀 더 다른 過程을 거친다. 硬質PVC 發泡體는 PVC와 말레산無水物, 이소시아네이트, 그리고 AIBN 같은 觸媒를 混合하고 이것을 틀에 부어 넣은 뒤 加熱하면서 壓力을 加하면 PVC에 말레산無水物이 그라프트(graft)된다. 그라프트된 PVC를 뜨거운 물이나 수증기 속에 넣으면 말레산無水物이 加水分解 되어 二塩基酸이 되면서 이소시아네이트와 反應하여 架橋化되고 이때 放出되는 二酸化炭素에 의해 發泡된다. 이것을 냉각하면 硬質PVC發泡體가 된다.

發泡 PVC는 넓은 範圍의 密度를 가진 版으로 쓰인다. 基本特性으로는 다른 發泡 플라스틱에 比하여 매우 큰 強度를 나타내며 또한 매우 낮은 蒸氣 透過性과 吸濕性을 가지고 있다. 自己消火能力이 있으나, 比較的 廉價價格이다. 代表的인 用途로는 샌드위치形 판넬, 低溫貯藏容器이다.

參 考 文 獻

1. *Foamed Plastics*, in 1973-1974 *Modern plastics Encyclopedia*, Vol. 50 (No. 10A), McGraw-Hill, p. 125, October, 1973.
2. R. E. Skochdopole, and L. C. Rubens, *J. Cell. Plast.*, **1**, 91 (1965).
3. E. W. Madge, "Latex Foam Rubber," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
4. A. Cooper, *Plastics Inst. (London) Trans. J.*, **29**, 39 (1962).
5. H. Junger, *Kunststoff-Rundschau*, **9**, 437 (1962).
6. W. C. Goggin and O. R. McIntire, *Brit. Plastics*, **19**, 523 (1947).
7. A. F. Randolph, Ed., "Plastics Engineering Handbook," 3rd Ed., p. 137-138, Reinhold Publishing Corp., New York, 1960.
8. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes, Chemistry and Technology," Vol. I, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
9. A. E. Lever, *Plastics (London)*, **18**, 274 (1954).
10. *Plastics World*, p. 1, May 1953.
11. Ethafoam, The Dow Chemical Co., Midland, Mich., April, 1963.
12. ASTM D 883-62T, American society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa.
13. J. H. Saunders, *Rubber Chem. Technol.*, **33**, 1293 (1960).
14. V. K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1270 (1952).
15. A. J. de Vries, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 1142 (1958).
16. K. C. Frisch and J. H. Saunders, "Plastic Foams" Chap. 2, Marcel Dekker Inc., New York, 1972.
17. R. J. Meyer, *SPE J.* **18**, 678 (1962).
18. R. H. Hansen, *SPE J.* **18**, 77 (1962).
19. F. Stastny and R. Gaeth, U. S. Pat., 2,681,321 (June 1952).
20. G. F. D'Alelio, U. S. Pat., 2,983,692 (May 1961).
21. H. R. Lasman, *Mod. Plastics*, **42**, 314 (1964).
22. Styrofoam Expanded Polystyrene, The Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1962.
23. L. W. Meyer, *SPE J.* **18**, 1341 (1962).
24. R. P. Toohy, *Chem. Eng. Progr.*, **57**, 60 (1961).
25. H. Weissenfeld, *Kunststoffe*, **51**, 698 (1961).
26. H. Vincent and K. R. Hoffman, *Mod. Plastics*, **40**, 418 (1962).
27. Iporca, BASF, A. G. Ludwigshafen am Rhein, Germany, July, 1953.
28. R. C. Bascom, *Rubber Age*, **95**, 576 (1964).
29. A. Cooper, *Plastic Inst. Trans.*, p. 51, April 1948.

30. T. H. Rogers, "Plastic, Forma," Paper, Regional Tech. Conf. Palisades Section, Soc. Plastics, Engrs., New York, Nov. 1964.
31. *Chem. Eng. News.*, **37**, 42 (1959).
32. *Chemical week*, **19**, 43 (1962).
33. R. T. Fields, U. S. Pat., 3,058,166 (Mar, 1960).
34. J. D. Griffin and R. E. Skochdopole, "Plastic foams," in E. Baer, Ed., Engineering Design for plastics, Reinhold Publishing Corp. New York, 1964.
35. R. E. Skochdopole, *Chem. Eng. Progr.* **57**, 55 (1961).
36. R. H. Harding, *Mod. Plastics*, **37**, 156 (1960).
37. Foamed Plastics Now, Plastic World, March 1964.

一般參考文獻

1. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," Cellular materials, Vol. II, p. 80-130, Interscience publishers advision of John Wiley & Shons, Inc., New York, 1971.
2. K. C. Frisch and J. H. Saunders, "Plastic Foams," p. 1-108, Marcel Dekker, Inc., New York, 1972.
3. C. J. Benning, "Plastic Foams," p. 1-292, John Wiley & Sons, New York 1969.