

고무와 플라스틱 發泡體에 對하여

金 駿 洙*

I. 序 言

고무스폰지와 라텍스폼 또는 폴리우레탄폼과 같은 有機發泡體가 우리나라의 시장에서 확고한 지위를 차지하게 된 것은 극히 최근의 일로서 1960年代라고 할 수 있을 것이다.

有機發泡體의 선구자라고 할 수 있는 고무스폰지는 이미 19世紀 중엽에 實驗室的으로 만들어졌다고 전하여지고 있으며 플라스틱폼은 페놀수지계로서 20世紀초기에 만들어졌다고 傳하여지고 있어 그 實用化는 어찌되었던 간에 人工的인 有機發泡體가 탄생한 歷史는 꽤 오래된 것만은 事實이다.

한편 인류의 역사적인 관점에서 보면 오늘날까지 병마개로 쓰여지고 있는 풀크가 紀元前 1000年の 古代그리시아나 로마시대에 이미 같은 目的으로 쓰여졌다는 기록이 있고 木材나 纖維를 일종의 氣泡體라고 본다면 그 역사는 몇만년 전으로 거슬러 올라갈 수 있을 것이다. 우리 일상생활에서 잘 알려진 海綿, 輕石, 수세미 같은 것도 비교적 옛날부터 人類가 利用하였다고 알려지고 있다. 이와 같이 人類가 空氣를 含有한 物質 즉 氣泡體를 일상생활에 사용하게 된것은 매우 오랜 옛날부터의 일로서 氣泡體가 가진 輕量性, 柔軟性, 保溫性, 浮遊性, 觸感과 같은 여러가지 특성을 잘 살려서 우리들 生活에 활용하여 왔던 것이다.

15世紀末에 처음으로 西歐 社會에 들어오게 된 고무나 19世紀와 20世紀에 걸친 폴리염화비닐을 始初로 한 일련의 合成高分子 化合物은 그 후 科學技術의 발달에 따라 갑자기 巨大한 工業의 형태를 이루게 되었고 마찬가지로 發泡體의 分野에서도 종래의 天然物에 대신하는 많은 合成有機發泡體가 나타나게 되었다. 오늘날

우리 주위에서 흔히 볼수 있는것만 해도 폴리우레탄폼의 褥墊, 염화비닐스폰지, 低發泡 ABS樹脂製의 合成木材, 斷熱材로서의 硬質우레탄폼, 包裝材로서의 폴리스티렌폼, 폼라버매트레스등 일일이 열거할 수 없을정도로 多樣한 바 아래에 고무發泡體와 플라스틱 發泡體에 대하여 略述하고자 한다.

II. 고무發泡體

1. 연속기포 스폰지고무

연속기포 스폰지로서 代表的인 것은, 첫째 라텍스로 만들어 지는 폼라버와 둘째 배합고무로 만들어진 연속기포 스폰지를 들 수 있다. 家庭用 褥墊, 매트레스, 방석등은 일부를 제외하고는 거의 우레탄폼이고 車輛用, 工業用, 家具등에 고무스폰지가 사용되고 있는 것에 불과하다.

최근에는 위의 發泡고무제품 이외에 카펫트나 기타 제품에 네오프렌폼이나 폼팩킹이 등장하였다. 카펫트나 폼팩킹은 종래의 gel化劑를 使用하지 않은 no gel法이 칼복실화 SB 라텍스로 實用化되어 防炎, 耐老化性으로서의 클로로프렌 라텍스폼, 耐油性과 耐熱性인 NBR 스폰지등이 부분품으로서 사용되고 있다.

100°C 이상의 高溫에서 사용하는 彈性스폰지는 RTV 실리콘고무 발포체와 같이 일부분 연속기포인 것이 일반적이고 치수 安定性이 필요로 하는 경우에 獨立氣泡는 그 氣泡 内部의 氣體의 膨脹때문에 치수 變化를 일으키므로 材質은 内部壓에 견디는 에보나이트狀으로 할 必要가 있으며 그 内部壓에 견딜 수 없을 때에는 變形하기 때문에 用途에 制限이 있다.

2. 獨立氣泡 스폰지고무

일반 가정용으로는 發泡 PS, PVC, EVA, PE, ABS

* 洪陵機械工業會社

등의 플라스틱 發泡體가 많이 등장하게 되어 고무는 彈性이나 長期間 壓縮下에서 使用되거나 耐熱, 耐寒性이고 耐水, 耐藥品性이 必要하고 接着性이 좋아야 한다는 등의 특별한 理由가 있을 때에만 고무스폰지가 必要하게 되어 使用되고 있다.

(1) 靴類用 스폰지

靴類用으로서는 道路面에 使用되는 것은 主로 獨立氣泡스폰지가 使用되고 內部에 使用되는 것은 연속기포 스폰지와 獨立氣泡스폰지가 모두 사용된다. 종래에는 天然고무, SBR, BR 등의 일반용 고무에 high styrene rubber, high styrene resin, polystyrene 등을 併用하는 것이 위주였으나 EVA, PVC, 熱可塑性 SBR 등의 射出型物 發泡體가 나오므로써 스폰지고무판을 減少경향으로 이끌었고 고무發泡體는 接着이 容易한點, 彈性을 잃지않는것과 耐熱性이나 耐寒性이 좋은 點등 때문에 두께가 30mm 以下の 화류, 예컨대 슬리퍼나 샌달등에 使用되고 부인용등의 두께가 30mm 이상 40mm같은 구두용이나 샌달용에는 우레탄, PVC EVA, 熱可塑性 SBR 등의 射出成形物이나 EVA 發泡體를 합친 製品이 많아졌다. 한편 비치샌달과 같이 얇은 製品에도 着色이 미려한 EVA 스폰지가 使用되는 일이 있으나 EVA에는 IR, SBR, BR, EPDM, high styrene rubber 등을 10~30部쯤 併用하고 輕炭과 같은 充填劑가 30~50部쯤 混合된것이 있으며 반데르 고무스폰지에 10~30부의 EVA가 配合되어 黃에 依한 加黃과 過酸化물에 依한 加黃의 差異밖에 없는 상태인 것도 있다.

신발의 內部에 使用하는 靴類用 스폰지로서는 우레탄이나 PVC 發泡體 이외에 네오프렌 스폰지, 폼라바, 보통 고무스폰지 등을 들수 있다.

(2) 浮力用 스폰지

浮力附興材로서는 發泡 PS, PE, PVC, urethane 등의 플라스틱 스폰지와 硬質에보나이트狀 고무스폰지가 併用되고 있는 實情이며 海上에서 使用되는 浮力材로서는 發泡 PS, PVC, PE 등의 플라스틱 스폰지가 많아졌고 海面下에서 使用하는 浮力材에는 치수安定性이나 耐熱, 耐寒性 때문에 고무에보나이트狀의 스폰지가 使用되며 high styrene resin이나 phenol系 樹脂, PVC등이 配合된 고무가 많이 使用되고 있다.

한편 耐가소린, 耐重油, 耐熱(100°C 附近), 치수安定성을 必要로 하는 浮力材에는 NBR이나 페놀樹脂등을 使用한 고무에보나이트 發泡體가 使用되고 있는 바 예를 들면 自動車の 氣化器用 float, tanker의 油槽液面測定用등이다.

(3) 家畜用 스폰지 매트

家畜用 매트로서 고무스폰지 매트를 使用하면 잠을 잘자고 費用이 적게 먹는다고 한다. 고무스폰지 이외

에 우레탄이나 염화비닐 發泡體가 등장하였으나 최후까지 남은 것은 역시 고무스폰지 뿐이라고 한다. 5~600kg 무게의 소가 항상 一部를 壓縮하고 오줌에 견디고 彈性을 잃지 않는 고무스폰지가 플라스틱 스폰지보다 유리하기 때문이라고 생각한다. 두께 10~15mm, 폭 1.1m, 길이 1.5~1.8m, 겉보기 比重 0.5 前後의 獨立氣泡 또는 密質고무를 합친 製品으로서 床面全部에 붙인것도 있다.

(4) Wet suit用 스폰지

着用을 하고 作業할 수 있고 自由로이 움직일 수 있도록 매우 軟質이고 引張應力이 적으며 伸張率이 크면서 또 獨立氣泡로서 suit를 만들기에 容易하도록 接合하기 쉬운 스폰지가 필요하므로 오늘날 거의 네오프렌 軟質스폰지, 예컨대 C型硬度 0~10, 伸張率 400~500% 引張強度 4~5kg/cm² 이상의 흑색 스폰지가 使用되고 있다. 耐老化, 耐海水, 耐日光性用으로 Hypalon, EPDM, 부틸고무 其他의 스폰지도 시험제조가 시도되었으나 접착성 때문에 클로로프렌 스폰지가 使用되게 되었다.

(5) 탁구용 스폰지

이것은 탁구뱃터에 붙여서 使用하는 것이므로 彈性이 매우 좋아야 하므로 플라스틱 스폰지로는 되지 않는 製品의 하나이다. 현재도 天然고무가 그 主流로서 IR, BR, SBR, high styrene rubber, 1, 2-polybutadiene 등이 少量 配合된 氣泡가 적은 均一한 것이 使用되고 있는 實情이다.

3. 運動用 스폰지고무

운동용 고무뱃터로서는 獨立氣泡와 연속기포가 섞여서 使用되고 있으나 彈性을 必要로하는 스폰지볼, 소프트볼, 소리와 強度를 필요로 하는 野球볼의 심이나 보링볼의 심등은 에보나이트 스폰지가 使用되고 있다.

4. 工業用 고무發泡體

클로로프렌 스폰지는 그 耐老化性, 不燃性, 耐油性, 耐化學藥品性등이 특색이고 Hypalon, EPDM, butyl rubber, silicon rubber, 弗素고무등의 특수한 發泡體가 工業用으로 여러가지 형태로 應用되고 있다.

스폰지 고무판을 얇게 잘라서 따낸것, 型物, 押出製品으로 연속가황 한것, 抽出成形 한것을 다시 金型을 使用하여 發泡 加黃 한것, 二重押出成形으로 密質고무가 한 모양으로 押出加黃 된것, 加黃스폰지를 합친것 등이 있다.

공업용 고무스폰지에는 연속기포도 있고 독립기포도 있으며 두께 20mm에서 30mm의것이 보통이고 40mm나 50mm 두께의 것은 配合이나 加黃에 制限이 있가 때문에 두꺼운 것은 얇은 것을 합쳐서 만들고 반데르

5mm 이하이고 또 比重이 적은 스폰지는 독립기포로 만들 때에 주름이 가기 쉬우므로 두꺼운 스폰지를 만들어 얇게 잘라서 만드는 것이 일반적이며 1mm 이하나 50mm 이상의 스폰지는 어떤 것이나 값이 매우 비싸진다.

自動車, 住宅, 家庭用品, 船舶, 機械部品, 스폰지고무塗布物 등 공업용품으로서의 모양이나 성능에 차이가 있으므로 공업용 스폰지에 대하여 설명하기는 어려운 일이다. 스폰지테프, 스폰지실, 도어패킹, 웨더스트립, 스폰지고무를, 스폰지타이어, 스폰지벨트, 후로팅호오스, 후로팅케블, 후로팅로프, 多孔性고무印材, 多孔性고무研削材 등 독립기포의 것도 있으며, 연속기포의 것도 있고 軟質로 부터 에보나이트狀까지 각종 고무스폰지가 있다. 한편 高溫에서 사용되는 耐熱用 스폰지로서는 실리콘고무나 불소고무 스폰지가 있으나 두께나 通氣性, 독립기포 등의 제한이 있다.

耐熱用 스폰지로서는 실리콘고무 스폰지를 배농을 수 없으며 RTV發泡(paste狀)와 混練고무에 發泡劑를 混入하여 加熱發泡 시키는 方法이 있다.

200°C까지의 空氣오븐 속에 넣어도 彈性을 잃지 않고 사용되는 상태라고 하는 耐熱 耐溶劑性 스폰지로서 弗素고무 스폰지를 들 수 있다. 弗素고무의 加工時에 일어나는 發熱分解에 의해서 1.27cm 이상의 스폰지를 만들 때에는 DPT系의 발포제를 사용하되 153°C 이상의 溫度를 피하고 發泡劑로서 azodicarbonamide를 사용하였을 때에도 스폰지의 두께는 2.54cm 以下 205°C 이하에서 加工하는 것이 安全하다고 한다.

클로로프렌 스폰지를 弗素고무 용액으로 塗膜한 스폰지도 있다.

스폰지고무板은 일정한 모양으로 잘라서 사용하는 경우가 많으므로 그 파넬 스크랩은 再生고무로 하거나 粉末고무로 하여 使用하는 이외에 잘게 썰어서 라텍스와 結合시켜 使用하기도 하고 緩衝材로 이용하기도 한다.

Ⅲ. 플라스틱 發泡體

1. 플라스틱 氣泡體의 製造方法

熱可塑性플라스틱과 熱硬化性플라스틱은 그 氣泡體의 製造方法이 각각 다르다.

(1) 熱可塑性 플라스틱 氣泡體의 製造方法

熱可塑性 플라스틱 氣泡體의 一般의인 製造方法으로서의 폴리머의 熔融狀態에서 氣泡를 生成시켜 이를 溶融點 以下에서 冷却시켜 氣泡를 固定化 시키는 것인데 이 외에도 여러가지 方法이 있다. 이들 方法을 分類하면,

첫째 : 分解形 發泡劑를 使用하는 方法

둘째 : 揮發性 溶劑를 利用하는 方法

셋째 : 가스를 混入 시키는 方法

넷째 : 溶劑를 離解하는 方法

다섯째 : 粉末을 燒結하는 方法

여섯째 : 可溶性 物質을 溶出하는 方法

등이 있다. 다음에 이들에 對하여 略述한다.

1) 分解形 發泡劑를 利用하는 方法

表 1. 市販되는 化學發泡劑

| 化學名 | 外觀 | 分解溫度 (°C) | 가스發生量 (cc/g) | 特 性 |
|-----------------------------------|-------|-----------|--------------|---|
| Azodicarbonamide | 黃色微粉末 | 190~200 | 250 | 引火性, 毒性無, 貯藏安定性大, 分解生成物은 無臭, 非汚染性 |
| Dinitrosopentamethylene tetramine | 黃色微粉末 | 200 | 240 | 無着色, 非汚染性, 獨立氣泡性 製品에 使用 |
| Azobisisobutyronitrile | 白色粉末 | 95~105 | 140 | 分解生成物은 有毒, 加黃이나 gel化에 영향無, 非汚染性, 플라스틱이나 纖維의 重合開始劑도 됨 |
| Toluenesulfonylhydrazide 誘導體 | 白色微粉末 | 120 | 100 | 同時發泡用에 使用可能, 無着色, 無臭, 無毒의 微細한 獨立氣泡를 가진 製品에 使用, 引裂抵抗大, 收縮絶無, 다시물 作業을 할때 가스 損失 적음 |
| Toluenesu Zonylhydrazide | 白色微粉末 | 104~110 | 125 | 上 同 |
| 芳香族 스킨일 히드라지드 誘導體 | | 140~150 | 125 | 無着色, 無臭, 無毒의 微細한 獨立氣泡를 얻음, 收縮絶無, 軟質, 硬質 兩스폰지 製造可能 |

플라스틱속에 分解하여 가스를 發生하는 有機 또는 無機發泡劑를 均一하게 混合分散시켜 이를 加熱하여 發泡劑를 分解시켜 氣泡體를 만든다. 이와 같은 發泡劑로서 重曹와 같은 無機發泡劑도 使用 不可能한 것은 아니나 表 1에서 보는 바와 같은 有機發泡劑가 널리 使用되고 있다. 發泡劑는 그 種類와 配合量에 따라 發泡倍率이나 氣泡의 構造, 其他 여러가지 點에서 發泡體의 性質에 影響을 미친다. 따라서 發泡劑를 選擇할 때에는 充分한 檢討를 하여야 하며 이와 같은 選擇의 考慮事項을 들면 다음과 같다.

- 첫째 : 氣泡의 構造나 發泡倍率등에 影響을 미치는 發泡劑의 分解溫度나 分解時間에 要하는 時間이 適當한 範圍에 있을 것.
- 둘째 : 氣泡의 크기와 分布에 影響을 미치는 發泡劑의 粒度와 그 分布는 될수 있는대로 均一微細하고 粒子가 凝集하기 쉬운 것이 아닌 것.
- 셋째 : 가스 發生量이 많을 것.
- 넷째 : 發生가스가 溶融時의 플라스틱에 對하여 溶解性이 적을 것.
- 다섯째 : 發泡劑의 分解가스 및 殘渣가 無毒하고 氣泡體의 電氣의 性質의 低下, 着色, 惡臭 등의 原因이 되지 않을 것.
- 여섯째 : 安定劑나 着色劑등과 같은 다른 配合劑에 影響을 미치지 않을 것.
- 일곱째 : 危險性이 없을 것.
- 여덟째 : 값이 低廉할 것.

이들 모든 條件에 부합되는 發泡劑는 限定되어 있기 때문에 發泡劑에 少量의 助劑를 添加하여 分解溫度를 調節하여 使用하는 일이 많아졌다.

(i) 加壓一段法

플라스틱에 發泡劑를 均一하게 混合하고 이를 金型에 넣어 프레스에서 加壓下에 加熱하여 發泡劑를 分解시켜서 分解가스를 폴리머속에 溶解시키고 이를 除壓하여 膨脹시키는 方法이다. 이 方法에서 壓力의 影響을 보면 그림 1과 같으며 壓力은 密度에는 影響이 없

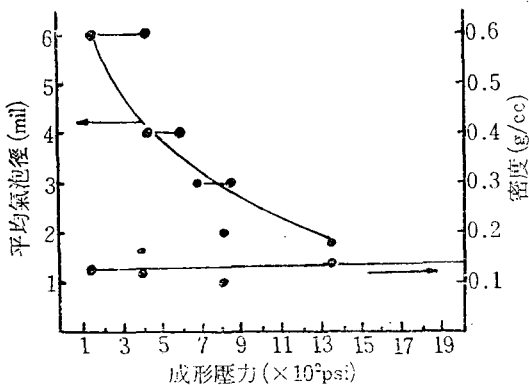


그림 1. 成形成壓力에 依한 氣泡徑 및 密度變化

으나 氣泡徑에는 현저한 影響을 미친다. 이 方法은 架橋 polyethylene 氣泡體의 製造에 利用되고 있다.

(ii) 加壓二段法

加壓一段法에서는 除壓하여 膨脹시킬 경우에 얻어지는 氣泡體가 變形할 念慮가 있으며 이 때문에 製造可憐한 氣泡體의 密度에 한계가 있다. 加壓一段法을 改良하여 加壓下에 發泡劑를 分解하여 分解가스를 플라스틱에 溶解시키고 이를 加壓下에 冷却시켜 金型에서 꺼내고 계속하여 常壓下에 이 가스를 溶解시킨 폴리머를 加熱하여 膨脹시키는 方法이 있다. 이 方法에서는 그 膨脹을 폴리머의 溶解點 以上の 溫度에서 임의의 方法으로 할 수 있기 때문에 大形의 氣泡體도 變形되는 일 없이 30배 정도까지 膨脹시킨 氣泡體의 製造가 可能하다.

또 이 加壓二段法에서 發泡劑의 分解를 金型속에서 가 아니고 가스 加壓下에서 하고 發泡劑의 分解와 同時에 이 가스壓에 따라 一部 폴리머를 膨脹시키고 다음에 冷却시켜 常壓下에서 加熱하여 再次 膨脹시키는 方法도 提案되고 있다. 이 改良二段法에서는 膨脹을 두 번으로 나누어 하므로 60배 정도까지 膨脹시킨 氣泡體의 製造가 可能하여 진다. 加壓二段法은 폴리염화비닐, 氣泡體, 架橋폴리에틸렌 氣泡體의 製造方法에 應用되고 있다.

(iii) 常壓發泡法

폴리머속에 發泡劑를 均일하게 混合하여 成形하고 이를 發泡劑의 分解溫度 以上으로 加熱하여 發泡劑를 分解가스화시켜 分解와 同時에 膨脹시키는 方法이다. 이 方法으로는 加壓下에 發泡劑를 分解하는 方法에 比하여 얻어지는 氣泡體의 氣泡徑은 큰데, 예를 들면 polyethylene의 架橋發泡體에서 볼수 있는 바와 같이 polyethylene을 化學架橋劑 또는 電離性放射線에 의하여 架橋하고 그 粘彈性을 發泡에 적합한 범위로 改善하고 다음에 發泡劑를 分解하여 膨脹시키는 것으로서 이와 같이 하여 5~40배로 膨脹시킨 polyethylene 架橋 發泡體가 製造되어 판매되고 있다.

熱硬化性 플라스틱이나 고무彈性體는 發泡시키면서 또는 發泡시킨 다음 架橋하지만 熱可塑性 플라스틱은 이와는 반대로 架橋시킨다음 發泡시킨다.

이 技術은 polyurethane 氣泡體나 polystyrene 氣泡體와 달리 일본에서 여러가지 製造 process가 開發되어 이들 技術이 오늘날 세계속으로 널리 알려지고 있다. 이 技術은 結晶性 plastics의 典型的인 氣泡化의 技術이다.

2) 揮發性 發泡劑를 使用하는 方法

分解形 發泡劑 대신에 揮發性 發泡劑를 使用하는 方法이다. 分解形 發泡劑를 使用하는 方法에서는 polymer를 적어도 發泡劑의 分解溫度 以上으로 올릴 必要

가 있고 또 發泡劑의 分解溫度는 일반적으로 發熱反應이므로 氣泡體의 製造에 高溫이 必要하며 따라서 polymer를 架橋하여 polymer의 粘彈性의 溫度依存性を 적게할 것이 필요하지만 揮發性 發泡劑를 使用하는 方法은 이와는 전혀 달라서 될 수 있는 대로 低溫으로 押出하고 發泡劑를 증발시키고 蒸發潛熱등을 利用하여 polymer를 될수 있는대로 빨리 溶融點 以下로 하고 氣泡體의 cell을 安定化 시키려고 하는 것이다. 따라서 揮發性 發泡劑의 必要條件으로서는

첫째 : 가장 적합한 範圍의 沸點을 가질것.

둘째 : 加熱時 polymer를 溶解하는 性質을 가질것.

셋째 : 蒸發潛熱이 될수 있는대로 클것.

등이고 溶融點 以下の 低溫에서는 너무 좋은 溶劑가 아닐것이 바람직하다.

(i) 押出發泡法

押出機의 途中에서 低分子量的 炭化水素나 할로겐화 炭化水素등의 揮發性 發泡劑를 混入하고 押出機를 나오는 곳에서 이를 휘발시켜 氣泡體를 만드는 것으로서 inflation등에 의한 發泡필름이나 厚板, 파이프등의 제조에 사용되고 있다. 이 方法은 工程이 매우 單純하고 能率的이며 플라스틱氣泡體의 典型的인 製造方法으로 架橋를 필요로 하지 않는 熱可塑性 플라스틱에 의해서 처음으로 可能하여진 process이다. 현재 polystyrene이나 polyethylene등의 30배 정도로 膨脹시킨 氣泡體가 제조되고 있다.

(ii) Beads法

電氣機械의 包裝用코너등에 널리 사용되고 있는 polystyrene foam의 製造方法이다. 揮發性 發泡劑를 含有한 polystyrene의 beads를 水蒸氣로 가열하여 發泡시키고 이 一次 發泡體를 많은 小孔을 가진 金型에 넣어 再次 加熱하여 beads를 膨脹시켜 相互 融着시켜서 金型和 같은 形狀으로 一體化 시킨다. 이와 같이 하여 극히 低密度的의 여러가지 모양의 製品이 얻어지고 있다. 揮發性 發泡劑를 含有한 beads를 金型內에서 한꺼번에 膨脹시키지 않는 理由는 이와 같이 하면 만들어진 製品이 아래에서 위로 膨脹하므로 方向性이 있는 氣泡體가 되어 時間이 경과함에 따라 變形하기 때문일 것이다. 또 이 技術에서는 加熱하는 水蒸氣가 폴리머속에 침투하여 一部 發泡劑의 역할을 하고 있다. 이 技術도 熱可塑性樹脂 氣泡體 製造의 典型的인 技術이다.

3) 가스混入法

Poly鹽化비닐의 paste에 가스를 溶解시켜 이를 加熱하여 gel化와 發泡를 하여 氣泡體로 하는 方法이 있다. 가스를 逃散시키는 일 없이 gel化 시킬 필요가 있으며 加熱을 短時間에 멈추기 위하여 高周波 加熱裝置가 사용되고 있다.

4) 溶劑를 離離하는 方法

Polyvinylalcohol 水溶液에 aldehyde를 加하여 acetal化를 일으키면 polyvinylacetal이 물에 不溶性이므로 析出하여 연속기포의 氣泡體가 된다. 실제로는 密度나 氣泡의 크기를 조절하기 위하여 可溶性物質을 添加하거나 發泡劑를 加하는 등의 方法이 併用되고 있다.

5) 粉末을 燒結하는 方法

金屬에 있어서의 粉末冶金과 마찬가지로 方法에 의한 氣泡體의 製造方法이 테프론, 나일론, 高分子量 폴리 에틸렌등에 使用할 수 있다.

6) 溶出方法

물이나 溶劑에 溶出되기 쉬운 物質을 폴리머에 混合하여 成形하고 이 混合物質을 溶出하여 氣泡體를 만드는 方法도 있다.

(2) 熱硬化性 plastic의 氣泡體의 製造方法

熱硬化性 plastic의 氣泡體의 製造에서는 樹脂의 重縮合 過程에서 膨脹을 시키기 때문에 發泡速度와 重縮合速度가 均衡을 이루는 것이 매우 중요하다. 그리고 이들의 粘彈性의 變化는 이 重縮合反應 이외에 反應熱의 發生도 고려하는 것이 필요하다. 이 때문에 樹脂와 觸媒등과 같이 시리론系 界面活性劑 등의 整泡劑가 사용되는데 이 整泡劑를 사용하는 목적은 微細한 氣泡를 될수있는 대로 많이 發生시키기 위한 것과 이들 原料를 均一하게 混合시키는 것 및 이들의 表面張力을 低下시켜서 膨脹을 容易하게 하기 위한 것이다.

熱硬化性 plastic 氣泡體의 製造方法을 分類하면 다음과 같이 세가지로 나눌수 있다.

1) 化學反應에 依하여 發生한 가스를 이용하는 方法.

Urethane foam의 製造에서는 polyol과 isocyanate의 反應에 의하여 polyurethane을 生成시키고 同時에 isocyanate와 물을 反應시켜 여기에서 發生한 炭酸가스를 이용하여 foam을 만든다. 이 方法은 熱硬化性樹脂 氣泡體의 典型的인 製造方法으로 에폭시樹脂, 레졸型的의 페놀樹脂 氣泡體의 製造에도 이용되고 있다.

2) 揮發性 發泡劑를 反應熱로 蒸發시키는 方法.

樹脂의 硬化反應에 의해서 생기는 發熱을 이용하여 揮發性 發泡劑를 증발시켜 氣泡體로 하는 方法이고 溶劑로서는 脂肪族 炭化水素, 후레온등의 할로겐화 炭化水素등이 사용된다.

3) 攪拌에 依하여 氣泡가 생기게 하는 方法.

Urea樹脂등의 foam을 제조하는데 사용되고 있는 方法으로 물이나 界面活性劑등을 含有한 氣泡液에 空氣를 吹込하여 충분히 부풀게하고 여기에 urea樹脂溶液을 流入混合하여 크림狀으로 한 후 硬化시키고 水分을 증발시켜 氣泡體를 만드는 方法이다.

熱硬化性 플라스틱으로 氣泡體를 製造할 때에는 이

表 2. 플라스틱 發泡體의 概觀

| 樹 脂 名 | 發 泡 法 | 工 業 化 | 發泡倍率 | 氣泡構造 | 特 徵 |
|-----------------------------------|------------------------------------|--|--------|------------|------------|
| Polystyrene | 押出發泡法 Beads法 | 1943 (Dow Chem.) 1952 (BASF) | 高 高 | 獨 立 獨 立 | 硬 質 |
| Polyurethane | 化學反應法 | 1947 (Good Year) 1952 (Bayer) | 高 低 | 獨 立 連 續 | 硬 質 軟 質 |
| Polyethylene | 押出發泡法 架橋發泡法(常壓法) Beads法(加壓法) | 1959 (Dow Chem.) 1965 (古河電工) 1971 (BASF) | 高 | 獨 立 | 半硬質 |
| Polyvinylchloride | 에어릭크法 常壓發泡法 | | 高 低 | 獨 立 | 軟 質 |
| 에 폭 시 樹 脂 페 놀 樹 脂 우 테 아 樹 脂 | 二液混合法 | | 高 | 獨 立 連 續 | 軟 質 半硬質 |
| 熱 可 塑 性 樹 脂 | 押出發泡 射出發泡 | | 低 | 獨 立 | 硬 質 |
| 其 他 | 溶出法 燒結法 syntactic foam | | 低 | 獨 立 | 硬 質 |

와 같이 重縮合反應의 過程으로 膨脹시키는 것이 可能하며 또 硬化는 反應熱에 依한 것으로서 外部에서 熱을 부여하지 않아도 된다. 따라서 이와같은 長點을 살려서 現場에서의 發泡施工이 가능하다. 이와 같은 방법으로 注入發泡 및 스프레이發泡이 있다.

注入發泡은 예컨대 建物の 外壁이 되는 部分을 먼저 세워놓고 그 다음에 發泡할 原液을 집어넣고 發泡시킴과 同時에 만들어진 發泡體를 外壁에 固定시키는 것으로서 發泡과 施工을 同時에 하는 매우 能率이 좋은 方法이다. 發泡體는 輕量인 反面에 그 比容積이 크기 때문에 保管이나 輸送에 많은 費用이 드는 短點이 있으나 이와 같은 方法을 사용하므로써 이같은 短點을 完全히 解決할 수 있다.

스프레이 發泡은 塗料를 뽑는것 처럼 壁面에 뿜어서 發泡硬化시키는 方法으로서 이 方法도 原料가 液狀에서 硬化하면서 發泡하는 熱硬化플라스틱으로 처음으로 가능한 方法이다. 主要 氣泡體의 發泡方法, 發泡倍率, 氣泡의 構造등을 들면 다음 表 2와 같다.

2. 플라스틱 氣泡體의 物性

플라스틱 氣泡體의 物性은 素材의 性質과 氣泡構造에 따라서 결정된다. 여기에서 素材의 性質은 플라스틱의 種類, 分子量, 架橋의 有無, 配向의 程度 및 添加物의 有無등이고 氣泡의 構造라 함은 氣泡과 플라스틱의 比率를 나타내는 密度, 氣泡의 크기와 그 形狀,

獨立氣泡과 連續氣泡과의 차이, 氣泡壁과 strand의 플라스틱의 配分 및 氣泡膜의 緊張程度 등이다.

플라스틱의 氣泡體에서는 耐藥品性이나 吸水性 등의 化學的인 性質은 素材의 性質을 계속 받지만 機械的인 性質이나 斷熱性등은 氣泡構造도 현저한 영향을 미친다.

(1) 輕量性

플라스틱의 氣泡體는 현재 1.1배 정도로 발포시킨것에서 부터 100배 정도까지 膨脹시킨것 까지 여러가지 密度를 가진것이 市販되고 있다. 일반적으로 發泡하는 程度가 높을수록 氣泡이 커지고 連續氣泡率이 높아지고 機械的인 強度가 低下한다.

(2) 斷熱性

플라스틱의 氣泡體는 密度가 작아지면 氣泡이 거칠어지고 連續氣泡의 程度가 많아진다. 이 때문에 輻射나 對流에 依한 熱의 移動이 커지는 것으로 볼수 있다. 氣體의 熱傳導率은 分子量이 작은 것일 수록 크다. 따라서 氣泡體에 使用하는 氣體는 分子量이 큰것 일 수록 斷熱性이 좋아지고 우레탄폼에서는 후레온을 사용하여 斷熱性能을 특별히 向上시킬 경우가 있다. 그러나 일반적으로는 氣泡體의 氣泡内部의 가스는 擴散에 依하여 空氣와 置換되는 것으로서 폴리머와 氣體의 어떠한 組合의 플라스틱 氣泡體도 製造可能 하다는 것은 아니다.

(3) 衝擊吸收性

플라스틱의 氣泡體는 그 構造上으로 보아 衝擊에너지를 吸收하는 性質이 현저하다. 그러므로 包裝用的 緩衝材 등으로 많이 사용되고 있다.

(4) 韌性

플라스틱의 氣泡體는 應力을 받게되면 變形하고 應力을 빼내면 거의 순간적으로 復元한다. 그러므로 自動車用的 시이트나 寢具 등으로 많이 사용되고 있다.

(5) 吸音性

連連氣泡의 氣泡體는 연속된 지그자그構造의 多數의 通路가 있고 音波의 에너지가 이 통로를 통과하면서 氣泡內의 空氣를 媒介로 하여 氣泡膜을 진동시켜서 熱에너지로 變化시키기 때문에 우수한 吸音性을 나타낸다.

(6) 誘電率

플라스틱 氣泡體는 플라스틱과 空氣와의 複合體이기 때문에 그 誘電率은 원래의 플라스틱에 비해서 空氣의 誘電率인 1에 가깝다. 따라서 通信用的 低周波케이블에서는 絶緣두께를 얇게할 수 있다.

(7) 機械的性質

플라스틱 氣泡體의 機械的性質은 素材의 性質과 氣泡의 構造에 따라서 결정된다. 여기에서는 플라스틱 氣泡體의 機械的性質의 대표적인 예로서 壓縮性을 들어 이에 미치는 여러가지 因子를 살펴보기로 한다.

硬質氣泡體인 폴리스틸렌폼, 半硬質의 폴리에틸렌폼 및 軟質의 氣泡體인 우레탄폼의 같은 密度의 氣泡體에 對한 壓縮應力-strain 曲線을 보면 다음 그림 2와 같다. 같은 密度의 氣泡體에서도 素材나 氣泡의 構造가 다름에 따라 機械的性質이 현저하게 다르다는 것을 알 수 있다.

架橋폴리에틸렌 氣泡體의 架橋程度를 나타내는 乾分率과 壓縮硬度的 關係를 보면 그림 3과 같으며 架橋度가 높을수록 壓縮硬도가 크다. 또 密度를 變化시킨 폴

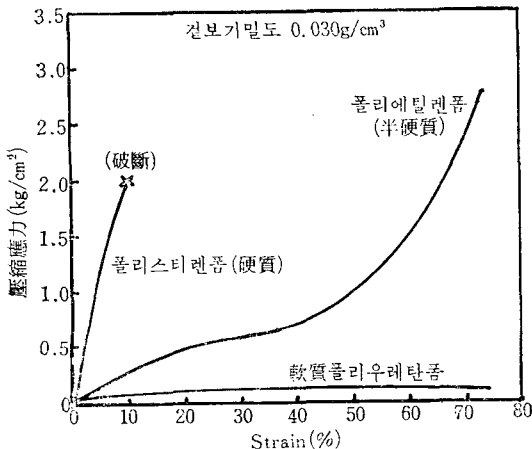


그림 2. 代表的인 Foam의 壓縮應力—Strain 曲線

라스틱 氣泡體의 應力-strain 曲線을 보면 그림 4와 같으며 플라스틱과 空氣의 比率이 變化하면 絶對值는 變化하지만 그 傾向은 대개 비슷하다는 것을 나타내고 있다. 한편 氣泡徑이 다른 氣泡體의 應力-strain 曲線을 보면 그림 5와 같으며 連續氣泡率이 다른 氣泡體의 應力-strain 曲線을 보면 그림 6과 같다.

릭비볼 모양의 氣泡를 가진 氣泡體에서는 그 長徑과 短徑方向의 壓縮應力-strain 曲線은 다르다. 이 結果를 보면 그림 7과 같으며 이 氣泡體의 氣泡膜의 配向의 程度는 長徑方向과 短徑方向에서 다르고 이것도 적지않게 影響을 미치고 있는 것으로 보인다.

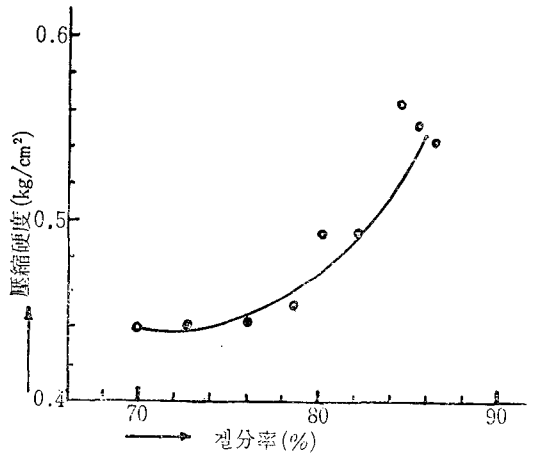


그림 3. 架橋度가 壓縮硬도에 미치는 영향

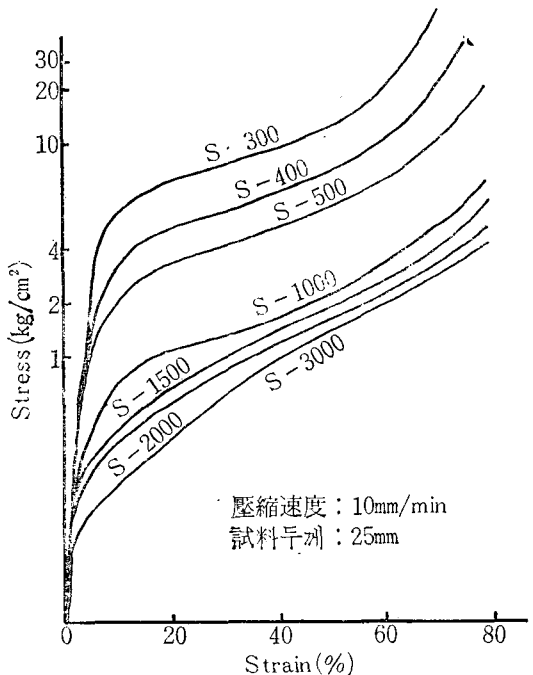


그림 4. 密度가 다른 폴리에틸렌폼의 應力—Strain 曲線

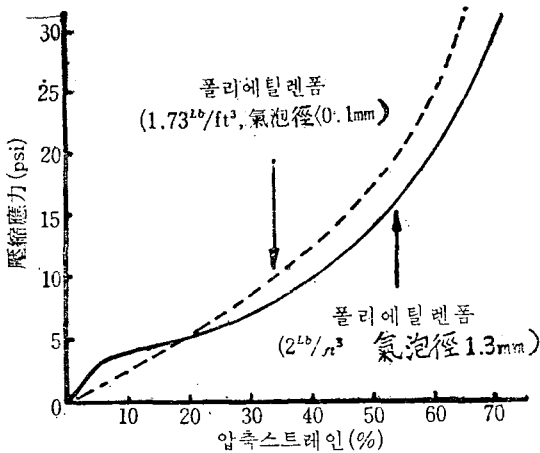


그림 5. S-S 곡선에 미치는 기포徑의 영향

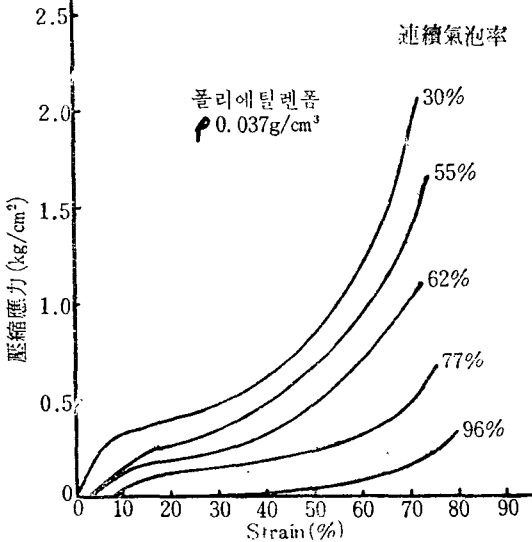


그림 6. 連續氣泡率及壓縮應力—Strain 曲線

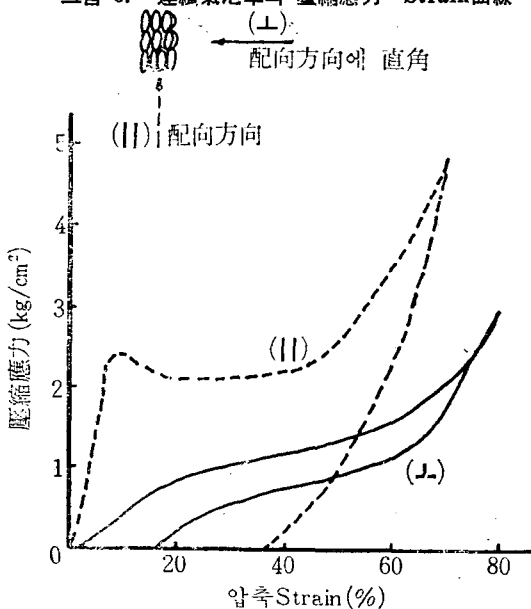


그림 7. 配向發泡體의壓縮特性

이와 같이 플라스틱 기포體의 機械的性質은 플라스틱에 대한 氣體의 比率이 增加함에 따라 그 性質은 低下한다. 다만 球形氣泡의 低倍率 氣泡體에서는 壓縮에 대한 變形은 적고 또 氣泡體로 만드는데 따른 屈曲彈性의 低下는 대개 그 密度에 比例하는 程度이지만 材料의 屈曲強度는 두께 3곱에 比例하므로 어떤 材料를 氣泡體로 하여 그 體積의 增加를 모두 두께의 增加로 하면 그 屈曲強度는 현저하게 높아진다. 이는 球形氣泡의 低倍率 發泡體를 이용하는데 매우 중요한 일이다.

3. 플라스틱 氣泡體의 短點

長點뿐이고 短點이 없는 材料를 얻기가 不可能하듯이 플라스틱의 氣泡體에도 몇가지의 短點이 있다.

그 하나는 creep가 큰것으로서 이는 氣泡體가 플라스틱과 氣體와의 複合體인 點에서 어쩔수 없는 일이라 여겨진다. 그러나 實際로 應用하는 때에는 이 creep이 적었으면 하는 用途가 많다.

또 하나의 短點은 가열되거나 長時間을 經過하게 되면 收縮하는 點으로서 이는 多面體構造의 氣泡를 가진 플라스틱 氣泡體의 製造를 고려했다면 당연하다. 이 때문에 어떤 種類의 氣泡體는 어떤 條件下에서 熱處理하여 사용한다.

플라스틱의 氣泡體는 플라스틱에 비해서 吸濕이 잘 된다. 폴리스티렌樹脂는 吸濕이 적은 代表的인 樹脂이지만 beads法으로 製造된 氣泡體등은 樹脂에 비해서 상당히 吸濕한다. 이는 氣泡體가 된것과 beads 사이의 接合面에 문제가 있기 때문이다.

플라스틱의 氣泡體는 氣泡膜이 매우 얇기 때문에 耐容劑性등이 좋지 않으므로 接着劑나 塗料를 사용할 때에는 주의하여야 한다.

4. 플라스틱 氣泡體의 用途

플라스틱의 氣泡體는 斷熱性을 이용하여 建築, 차량, 콘테이너등의 斷熱材, 道路나 鐵道の 등상방지재, 船舶用의 着氷防止材등으로 사용되고 있다. 또 包裝用의 완충재, 스포츠용품, cushion性을 이용하여 차량이나 家具 등의 cushion材, 카펫트, 의류등에도 사용되고 있다. 또 그 彈性을 이용하여 packing, 실링, packing材 및 伸縮用材등에 사용되고 있다. 輕量性을 이용하여 漁業用의 浮力材나 救命裝備로도 사용되고 있다. 기타 濾過材, 吸音材, 電氣用絶緣物 및 여러가지 雜貨등을 위시하여 그 用途는 매우 많다.

IV. 結 言

近來에는 폼라버 製法에 의한 노겔法, 고무發泡素材에 液狀 polybutadiene이나 固形의 1,2-polybutadiene

ne 熱可塑性고무 그리고 styrene butadiene block 重合體가 併用되고 있으며 黃에 依한 加黃 外에 過酸化物 加黃이 實用된 것으로서 EVA, PE 등의 경우 아크릴 系 모노머가 配合되어 플라스틱과 고무의 併用이 실현 되고 반대로 플라스틱에 고무가 併用되어 스폰지화 되고 充填劑도 混合되는 配合의 變化가 있게 되었다.

더욱 製法の 進보로서는 押出連續加黃으로서 流動床, 高周波, salt bath가 實用化되고 二重押出에 의한 密質고무의 카버를 同時에 할 수 있도록 되었다.

靴類用으로서 injection mold品이 PVC 發泡體外에 熱可塑性 SBR, 1,2-polybutadiene의 併用으로 實用 되고 從來 單泡스폰지의 製法으로서의 2回 加黃法이 1回 加黃法을 可能케 하였다.

플라스틱은 여러가지의 製造方法에 依해서 매우 均一하고 微細한 氣泡인 低密度의 氣泡體를 만드는 일이 可能하다. 이는 플라스틱이 다른 材料에 比해서 加工性이 좋기 때문이다. 그래서 현재 斷熱材, 包裝用緩衝材, 蹴線材 및 浮揚材 등으로 사용되고 있다.

플라스틱 氣泡體의 最大 長點은 斷熱性이 좋은 것을 들 수 있고 그렇기 때문에 建材 등으로 많이 쓰이고 있다. 建材로서 使用하는데 있어서 앞으로 가장 개선이 요망되는 것은 難燃性의 附與로서 이는 비록 氣泡體에 만 限定되는 것은 아니지만 값이 싸고 難燃性이 優秀하며 燃焼時 有毒가스를 發生하지 않는 難燃化의 方式이 強力하게 요구되고 있다.

斷熱材에 관한 문제의 다른 한가지는 極低密度의 氣泡體일 것이다. 현재 市販되고 있는 氣泡體는 70배 정

도로 發泡한 것이지만 이것이 限界는 아니라고 생각하며 앞으로 100배 200배로 發泡한 製品이 나타날 것으로 여겨진다. 그러나 現在의 기술로는 이와 같은 低密度의 氣泡體가 되어도 氣泡徑이 크고 연속기포로서 그 斷熱性이 希望하는 값을 내지 못할지도 모를 일이다. 따라서 實用化하기 위하여는 이와같은 것을 改善할 必要가 있을 것이다.

플라스틱 氣泡體의 製造는 이미 記述한 바와같이 매우 우수한 여러가지 方法이 實用化되고 있으나 그 역사는 비교적 짧고 일반적으로 特定한 폴리머에 特定한 發泡劑를 선택하여 매우 한정된 조건하에서 氣泡體를 만들고 있는 것이 고작이라고 하는 것이 現實이다. 플라스틱의 加工性和 플라스틱의 氣泡體가 여러가지 長點을 가진 點을 생각할 때 앞으로 현저한 研究開發의 進展이 예상되며 이에 따라 어떠한 폴리머로도 용이하게 低密度의 氣泡體를 만들 수 있게 되면 플라스틱의 製品 거의가 많거나 작거나 간에 氣泡化 되는 것이 아닌가 여겨지기도 한다.

參 考 文 獻

- 1) 生田庄太郎 : 日本ゴム協會誌, 48, 474(1975)
- 2) 和田正等 : 日本ゴム協會誌, 46, 332(1973)
- 3) 北田隆 : 日本ゴム協會誌, 47, 104(1974)
- 4) 権名直禮 : 日本ゴム協會誌, 48, 477(1975)
- 5) 中村堅一 : 高分子, 21, 344(1972)

마음마다 科學심고

손끝마다 技術심자