

첫째, 분산된 가스상이 연속 액체상에 존재하는 형태인 콜로이드를 이루게 하는 방법.

둘째, 폴리우레탄처럼 액체내에서 자체적으로 생성된 기체가 분산된 형태로 이루어지게 하는 방법.

셋째, 화학적 발포제의 열분해에 의해 생성된 기체가 액체내에 분산된 방법.

이렇게 생성된 기체가 과포화 상태를 넘어서게 되면 bubble의 형태로 생성된다.

Bubber의 성장 : 발포제가 분해되거나 가스상이 존재하여 bubble이 생성되면 식 (1)에 따라 bubble의 반경(r), 플라스틱 상의 표면장력(γ), 그리고 bubble의 내부와 외부와의 압력차(ΔP)가 생기게 된다.

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

이때, bubble의 외부압력은 외부환경에 의하여 용융고분자 표면에 가해지는 압력이고 내부압력은 용융고분자 내부에 녹아 있거나, 분산되어 있는 발포제에 의하여 생긴 압력이다. 이때 작은 bubble내의 가스압력이 큰 bubble내의 가스압력보다 크다. 이러한 차이를 식 (2)에 나타내었다.

$$\Delta P_1^2 = 2\gamma/r(1/r_1 - 1/r_2) \quad (2)$$

이때, ΔP_1^2 는 작은 bubble의 반경(r_1)과 큰 bubble(r_2)를 가지는 두 bubble 사이의 압력차이다. 그러므로, 가스는 작은 bubble에서 큰 bubble로 확산되어 작은 bubble은 사라지고, 반면에 bubble은 성장하게 된다.

Bubble의 안정화 : 플라스틱 상은 bubble이 형성됨에 따라 표면적이 증가하고 결과적으로 계의 자유에너지가 증가하게 되어 발포된 상태는 불안정해진다. 따라서, 이 계를 안정화 시켜야 하는데, 발포상태를 안정화시키는 방법에는 용융수지를 가교시켜 열경화성 수지로 전환시키는 화학적인 방법과 2차 전이온도(second-order-transition temperature)나 결정부분

의 용점(crystalline melting point)이하로 냉각시키는 물리적인 방법이 있다.

3. 발포제 (Blowing agents)

발포제는 발포정도와 공정 라인의 디자인을 결정한다. 두 가지 타입의 발포, 즉 물리적, 화학적 발포제가 이용된다. 물리적 발포제는 사용수지의 연화점 아래서 비등점을 가지는 액체이다. 화학적 발포제는 어느 좋은 온도범위 이상에서 분해하여 가스를 생성하는 물질로 팽창율에 한계가 있어 중, 고밀도 발포제품을 얻는다. 물리적 발포제는 통상 저밀도제품을 필요로 할 때 사용된다.

또한, 발포체를 구조적으로 볼 때 closed-cell과 open-cell로 나눌수 있다. Closed-cell과 open-cell 형태의 예를 Fig. 2에 나타내었다.

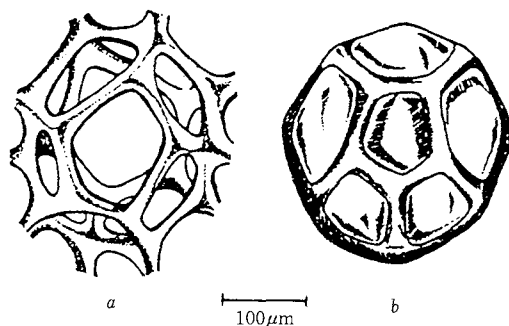


Fig. 2. Closed-cell과 open-cell 형태의 예
a. open cell b. closed cell

Fig. 3은 발포제의 분해와 수지의 점도를 가열시간의 변화와 함께 개념적으로 나타낸것이다.

수지는 가열에 의해 그 점도가 저하되고 또한 가열이 계속되면 경화가 개시되어 점도가 상승한다. 그 사이에 발포제가 분해하여 가스압이 증대되고 기포가 발생하는데, 이때 경화가 충분히 이루어지지 않아서 점도가 낮은 경우에는 open-cell의 형태가 이루어진다. 경화가 너무 진행이 되는 경우는 발포시킬 공간을 형

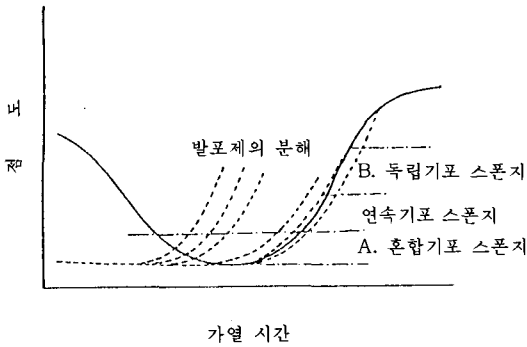


Fig. 3. 가열 시간과 점도에 따른 cell의 형태

성시키지 못함으로 인해 발포가 이루어지지 않는다. 그 중간 영역에서는 closed-cell의 형태가 이루어 진다.

대개 물리적 발포제를 이용하는 경우 open-cell의 형태를 얻을 수 있고, 화학적 발포제를 이용하면 closed-cell의 발포체를 얻을 수 있다. closed-cell 형태의 발포체는 open-cell 형태의 발포체보다 수분 흡수 능력이 뛰어나며, 가스와 증기의 투과력 뿐만 아니라 방음능력이 우수하지만, 열과 전기 절연능력은 떨어진다.

3.1 물리적 발포제

물리적 발포제는 다음과 같은 특성을 가져야 한다.

-수지에서의 용해성이 좋아야 하며 수지 점도의 급격한 변화 혹은 유리전이온도(T_g)의 급격한 변화가 없어야 한다.

-낮은 확산계수를 가질 것

-팽창중 빨리 비등을 하여 bubble벽에서 잔존 가스농도가 낮아야 한다.

Fluoro chlorinated hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon 그리고 질소와 탄산가스도 어느 정도 이러한 특성을 보여준다. 폴리스티렌과 PVC의 경우 trichloro fluoro methane(CCl_3F , R11) 혹은 dichloro difluoro methane(CCl_2F_2 , R12) 혹은 이들의 혼합물을 이용하여 발포한다. 폴리올레핀의 경우 R114가 더 바람직 하다. 물리적 발포제의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Chlorofluorocarbons(CFC)의 경우 대표적 물리적 발포제인데, 환경 보호의 필요성으로 프레온 대신 다른 물리적 발포제로 대체하는 경향이 있다. 왜냐하면 방출된 프레온에 의하여 대기중의 오존층이 파괴된다는 사실이 알려졌기 때문이다. aliphatic hydrocarbon은 질소와 탄산가스와 더불어 프레온 대체가능 물질이다. isopentane과 n-pentane 역시 대중화된 발포제이다. 그러나 공기와 혼합시 폭발성이 있고 불에 타기 때문에 위험하기는 하다. 또 다른 단점은 여러 가지 수지와 비교적 높은 용해성을 가지기 때문에 발포정도를 떨어뜨린다. 그의 주요 장점은 프레온에 비하여 중량당 가격이 저렴하고 저분자량으로 단위 중량당 가스 부피가 크다는 점이다.

3.2 화학적 발포제

화학적 발포제의 선택 기준은 분해온도의 수지의 가

Table 1. 물리적 발포제의 특성

Blowing agent	Molecular weight	Density at 25°C g/cm ³	Boiling point	Heat of vaporization kJ/kg	Thermal conductivity at 20°C w/km
Pentane	72.15	0.616	36.1	360	—
Trichlorofluoromethane(CCl_3F)R11	137.38	1.476	23.8	182	0.0086
Dichlorodifluoromethane(CCl_2F_2)R12	120.9	1.311	-29.8	166	0.0103
Mixture R11/R12(50 : 50)	129.14	1.39	-2.5	164	0.0095
Carbon dioxide, CO_2	44.01	1.977	-78.5	574	0.0163
Nitrogen, N_2	28.016	1.251	-196	201	0.0258

공온도 범위내에 있는가가 중요한 기준이다. 또한 아래의 성질을 충족시킬수록 유리하다.

- 분해속도가 느리지 않을 것
- 분해생성물이 수지를 탈색시키지 않을 것
- 분해생성물이 부식성이 없을 것
- 분해생성물 자체가 핵제 역할을 할 것

여러 화학적 발포제의 특성을 Table 2에 나타내었다.

ADC는 가장 널리 쓰이는 화학적 발포제로 최대 가스발생량이 210℃에서 220cm³/g이다. 발포제는 분해하여 고체 생성물과 질소가스, 탄산가스 등을 발생한다.

Table 2. 화학발포제의 특성

Blowing agent	Shortnom-enclature	Processing temp. range °C	Gas yield cm ³ /g	Concentration %	Used with
Azodicarbonamide (Azobisformamide)	ADC	165 to 215	220(210℃)	0.1 to 4.0	PP, PS, ABS, PE(hard), PVC
Azodiisobutyronitrile	AZDN	110 to 125	130(110℃)	0.5 to 6.0	PVC
p.p-oxibis(benzolsulphonhydrazine)	OBSH	150 to 200	160(160℃)	0.5 to 2.0	PE(soft), EVA
Trihydrazinotriazine	THT	250 to 300	220(270℃)	0.1 to 1.0	PA, AC
Barium-azodicarbonate	BADC	250 to 300	200(270℃)	0.1 to 1.0	PVC, PA, PC, ABS
p-toluenesulfonyl semicarbazide	TSSC	180 to 210	200(200℃)	0.5 to 2.0	PE(hard), PP, PS, PVC

4. 발포체의 예

4.1 열가소성 발포체

열가소성 발포체는 크게 경질 발포체(rigid foams, structural foam)와 반경질 발포체(semi-rigid foam)로 구분할 수 있다. 경질 발포체에서는 polyphenylene oxide(PPO) polycarbonate(PC), acrylonitrile-butadien-styrene(NBS), polyacetal, polybutylene terephthalate(PBT), polystyrene (PS) 등이 있으며, 반경질 발포체에는 polypropylene(PP), polyethylene(PE), low density polystyrene, polyvinylchloride(PVC) 등이 있다.

이들의 물리적 성질을 Table 3에 나타내었다.

4.1.1 경질 발포체(structural foam)

Modified Polyphenylene oxide(PPO) : 세계 최초로 개발된 structural foam 형태의 수지로 GE사에서

NORYL이란 상품명으로 생산되었다. 특성은 난연성이 뛰어나며, 기계적 강도, 치수안정성이 우수할 뿐만 아니라 수분흡수율이 낮다. 용도로는 business-machine housing과 지지체, 수송 운반용 포장재 등에 이용된다.

PC : 이 수지는 GE사의 LEXAN, Dow Chemical Co의 Calibre, Mobay의 MAKROLON 등으로 생산된다. 뛰어난 충격 강도와 열에 대한 저항성이 우수하며, 크리프 특성과 가공성이 우수하지만 용매에 대한 저항성은 떨어진다. 특히 구조재료로서 온도에 따른 하중에 대한 능력이 아주 우수하다. 화학적 발포제를 이용할 때 주의할 점은 몇몇 고온 발포제로 발포를 시킬 경우 물성이 다소 떨어진다는 점이다. 용도로는 자동차, 전기기구, 통신 산업 등에 이용된다.

ABS : 이 수지는 충격 강도, 열 저항성, 내화학성이 우수하며, 수축율이 낮고, 치수안정성이 우수하다. 가공은 사출, expansion castin, 압출 등이 가능하다.

Table 3. Physical Properties of Thermoplastic Structural Foam(Reprinted from Reference 6, Courtesy of Van Nostrand Reinhold)

(at. 250 Wall With 20% Density Reduction)										
Property	Unit	Method of Tsting	High Density Polyethylene	ABS	Modified Polyph- enylene Oxide	Polycar- bonale	Thermop- lastic Polyester	Polypro- pylene	High Impact Polysty- rene	High Impact Polysty- rene w/FR
Specific gravity	lbs./ft. ³	ASTM-D-792	60	86	.85	.90	1.2	.67	.70	.85
Deflection temperature under load	°F @66 psi	ASTM-D-792	129.6	187	205	280	405	167	189	194
	°F @264 psi		93.5	172	180	260	340	112	176	187
Coefficient of thermal expansion	in./in./°F × 10 ⁻³	ASTM-D-696	12	4.9	3.8	2	4.5	5.2	9	4.5
Tensile strength	psi	ASTM-D-638	1,310	3,900	3,400	6,100	9,910	1,900	1,800	2,300
Tensile modulus	psi	ASTM-D-638		2,500,000	235,000	300,000	1,028,000	79,000	141,160	245,000
Flexural modulus	psi	ASTM-D-790	120,000	2,800,000	261,000	357,000	1,000,000	80,400	200,321	275,000
Compressive strength(10% deformation)	psi	ASTM-D-695	1,840	4,400	5,200	5,200	11,300	2,800	3,447	
Combustibility rating		UL Standard 94°		V-0	V-0/5V	V-0/5V	V-0	HB	HB	V-0

*This rating is not intended to reflect hazards presented by this or any other material under actual fire conditions.

Material properties given above are typical and vary from supplier to supplier. It is recommended that an end user contact his supplier and/or molder to obtain specific properties for use in a given application.

용도로는 business-machine, TV, 전기기구, 자동차 등에 이용된다.

Acetal : 투명하며 아주 단단한 수지로서 열에 대한 저항성과 내화학성, 전기적 특성, 내크리프성이 우수하다. 특히 아주 낮은 마찰계수를 가지고 내마모성이 우수하다. 용도는 외장 구조용 재료로 이용된다.

PS : 이 수지는 치수안정성과 압축강도, 난연성, 내후성, 내화학성이 우수하여, 단열재, 건축재, 장식재 등에 이용된다.

4.1.2 반경질 발포체

LDPE : 이 수지는 발포 수지중 가격이 가장 저가

격으로 아주 경제적이다. 특성은 방수성, 수분투과율, 전기절연성, 방음성이 우수하며, 작업성이 뛰어나며, 내화학성과 에너지 흡수율이 뛰어나다. 용도로는 포장 재료 가장 많이 이용되며, 전기 재료용, 방음재, 스포츠용품, 수상용품 등에 이용된다.

PP : 최근 사용량이 가장 급격히 증가 하고 있는 대표적 수지이다. 왜냐하면, 종류와 성질이 폭이 아주 넓고 다른 열가소성 발포체와 비교할 경우 저가격으로 아주 경제적이기 때문이다. Du Pont사의 microfoam 등이 상용화 되어 있다. 특성은 치수안정성과 기계적 성질, 방음성, 내화학성이 우수하며, 무게가 가볍고, 내찢김성과 수분에 대한 안정성이 우수하다. 용도로는

포장재, 자동차 산업, 쿠션재 등에 이용된다.

PS(저밀도) : 이 수지는 내습성, 내수성, 단열성, 치수안정성이 우수하며, 공기투과성이 낮다. 용도로는 고온음식물 포장재, 단열재, 건축재, 저온 절연재, 냉장 설비, 자동차 산업 등에 이용된다.

PVC : 이 수지는 PP처럼 넓은 범위의 성질을 가지고 있다. 또한 다양한 공정과 다양한 종류의 PVC를 이용하여 발포를 시킬 수 있다. 가소제의 유/무에 따라 연질/경질 발포체를 얻을 수 있다. 특성은 전기 절연성, 기계적 강도, 내화학적, 저온 안정성, 내화성, 내후성, 방음성 등이 우수하며, 가공이 용이한 것 등 장점이 있지만 경제적 측면에서 고가적인 단점이 있다. 용도는 바닥재, 건축재, 자동차 산업, 포장재 신발, 의류용, 파이프 등에 이용된다.

4.2 열경화성 발포체

기본적인 열경화성 발포체의 형성 메카니즘을 아래에 나타내었다.

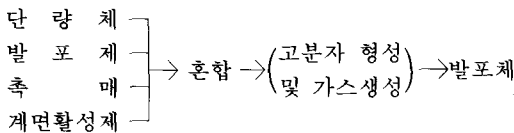


Fig. 4. 열경화성 발포체의 형성 메카니즘

페놀 발포체 : 페놀수지는 페놀과 알데히드를 반응시켜 축합형태의 고분자량으로 생성된다. 페놀 발포체는 1940년대 항공 산업에 이용할 목적으로 개발되었다. 이 발포체는 크게 노블락 형태와 레졸 형태로 나눌 수 있는데, 노블락형은 모노머들을 산성축매하에서 축합반응시켜 중간체를 만든 후, 금형내에서 경화제와 발포제를 투입하여 발포체를 만드는 반면, 레졸형은 모노머들을 염기축매하에서 부가반응시켜 만든 액상의 레졸을 금형내에서 발포제를 투입하여 발포체를 만든다. 이 발포체는 합판, 제지, 섬유등과의 접착력이 뛰어나며, 열적 특성, 난연성, 염색성, 내화학적성이 우수하다. 용도는 절연재, 보드, 가구 등에 이용된다.

Table 4. 열경화성 수지의 예, 반응 종류와 성질

Foam	Reaction	Property
Polyurethane	Polyaddition	Flexible and rigid
Polyisocyanurate	Cyclotrimerization	Rigid
Polyamide	Polycondensation	Flexible and rigid
Polyimide	Polycondensation	Semi-rigid
Pyranil	Radical Polymerization	Rigid
Polyurea	Polyaddition	Flexible and rigid
Epoxy	Ring-opening polymerization	Rigid
Phenolic	Polycondensation	Rigid
Urea-formaldehyde	Polycondensation	Rigid
Polycarbodiimide	Polycondensation	Rigid
Polyoxazolidone	Ring-opening polyaddition	Semi-rigid
Unsaturated polyester (or vinyl ester)	Radical polymerization	Rigid
Rubber(natural & synthetic)	Vulcanization	Flexible
Viscose	Regeneration of cellulose	Flexible
Polyvinyl alcohol	Formal formation	Flexible

Polychloroprene : 이 합성고무는 1931년에 Du Pont사에서 개발되었으나, 1940년대 라텍스가 개발됨으로써 발표가 가능해졌다. 연소열이 낮고, 난연성, 자기소화성 등 열에 강한 특성을 나타내어 비행기 좌석용 쿠션재 등 특수한 용도에 많이 이용된다.

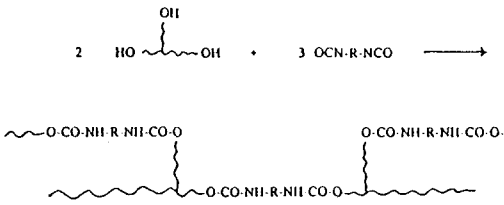
Silicone 발포체 : 이 발포체는 Dow Corning S-5370으로 상품화 되어 있다. 이 발포체는 상온에서 가공을 함으로 가공시 여분의 열을 공급하여 개량하였다. 용도는 쿠션재, 댄핑재, 정교한 물질의 포장재, 절연재 등에 이용된다.

4.3 폴리우레탄(PU) 발포체

PU 발포체는 밀도의 차이에 따라 경질 폴리우레탄 발포체와 연질폴리우레탄 발포체로 구분할 수 있다. PU는 Fig. 5와 같이 polyol과 polyisocyanate와의

반응을 통해 제조할 수 있다. 발포공정은 Fig. 6과 같이 3가지 공정으로 나눌 수 있다.

a) Polyurethane Formation



b) CO₂ Gas Generation

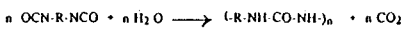


Fig. 5. 폴리우레탄 발포체의 형성 및 가스 생성 반응

PU 생산량 중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 연질 폴리우레탄 발포체는 압축 후 즉시 회복되는 성질을 지닌 open-cell 우레탄 발포체로 정의할 수 있다. 반면, 경질 폴리우레탄 발포체는 closed-cell 우레탄 발포체이다. 발포제로는 화학적 발포제(물)와 물리적 발포제(fluorochlorinated hydrocarbon계 등)를 따로 이용하거나 병용한다. PU의 물리적 성질은 대부분 polyol에 의해 결정되며, 기계적 성질은 밀도에 영향을 많이 받게 된다. 연질 폴리우레탄 발포체는 가구재, 매트리스, 자동차용 쿠션재, 포장재, 전기기구, 방음재, 카페트 등 아주 다양하게 이용되며, 경질 폴리우레탄 발포체는 절연재, 강화구조재, 저온 저장조 등에 이용된다.

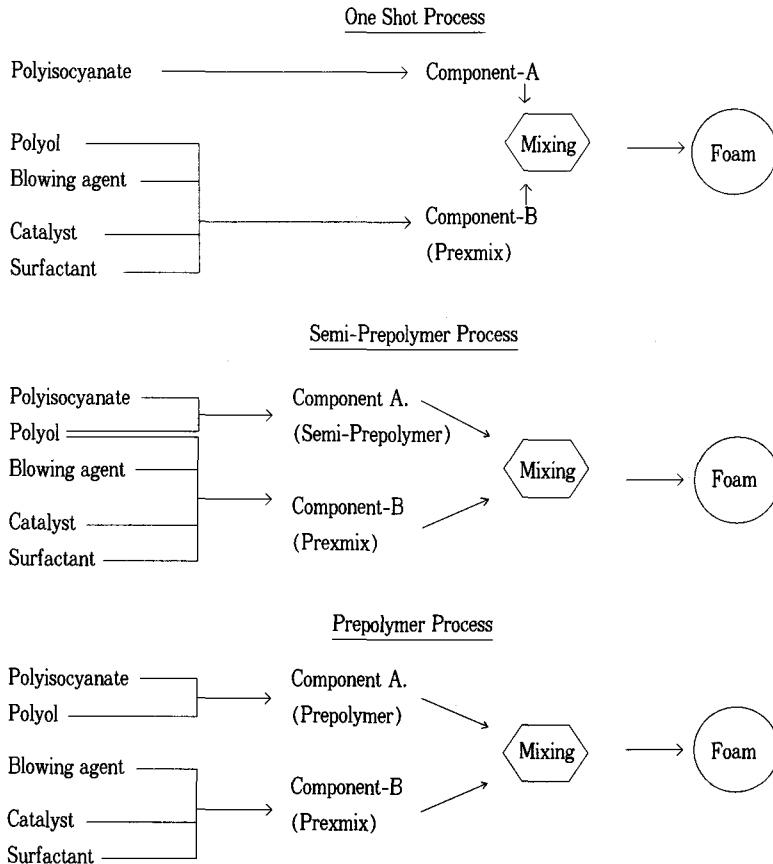


Fig. 6. 폴리우레탄 발포 공정의 종류

5. 발포체 제조 기술의 예

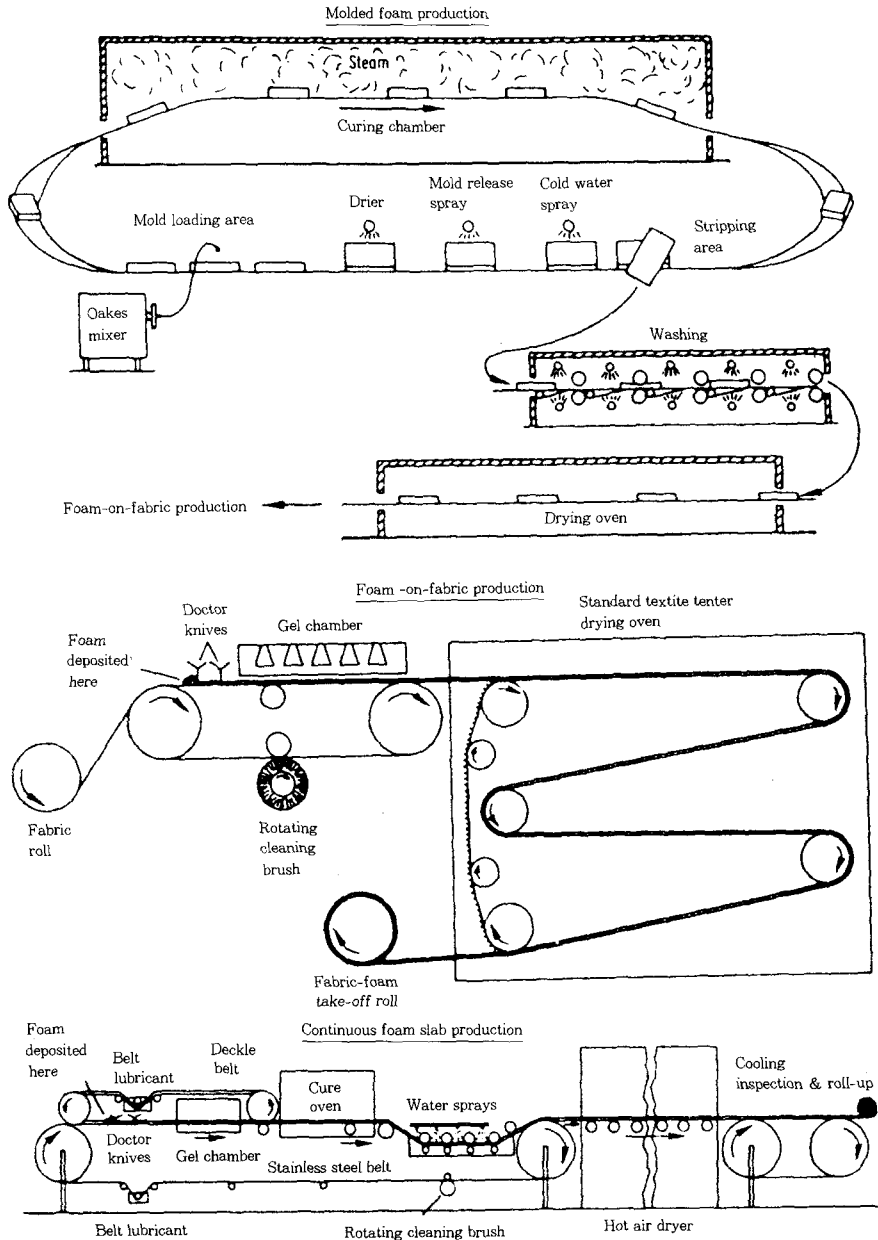


Fig. 7. 여러가지 발포 가공 공정