

캡슐 발포제의 이해와 향후 전망

(주)금양 기술연구소

김지후, 유해나, 김명우, 김재춘, 이상진, 박진욱, 전영배, 조강진, 김경덕

1. 서론

지속적인 산업의 고도화로 인해 인식의 전환으로 말미암아, 산업계는 에너지 효율 향상과 소재의 경량화를 통한 효율 증대 필요성이 대두되고 있는 상황이다. 산업의 발전으로 물성이 뛰어난 제품이 요구 되고, 지속적인 발전으로 가벼우면서, 철에 비견할 만한 소재를 계속해서 적용하고자 하는 노력이 진행 되고 있다.¹ 또, 철이 대체할 수 없는 소재 분야에서는 rubber or resin 등이 이를 대체하고 있으며(자동차 산업의 타이어, 경량화용 내장재 등) 특유의 탄성과 가공성으로 인해 건축, 생활용품, 신발소재 등에 사용되고 있다.

경량화를 통해 적용 분야의 확대와 신소재 적용에 대한 기대가 증가하고 있는 시점에서 특히, 발포라는 공정을 거쳐 발포체를 형성한 비중이 낮은 소재를 여러 분야에 적용하여 현재 산업에 사용되고 있으며, 적용 분야를 넓히기 위한 지속적인 개발을 진행하고 있다.²

발포 공정은 크게 화학적인 발포와 물리적인 발포로 나뉘어 지며, 화학 발포는 일반적으로 발포 하고자 하는 기체를 발포할 매트릭스 내 고루 분산시켜, 열과 압을 통한 발포 방식을 주로 진행한다. 특수한 산업을 제외한 발포 산업에서는 유기 화학 발포제로는 ADCA (Azodicarbonamide) 를 주로 사용하고, 무기 화학 발포제로는 중조(Sodium bicarbonate) 를 사용한다. 그 외에 OBSH(4,4'-Oxydibenzesul-fonyl Hydrazide), DPT(N,N'-Dinitroso-pentamethylenetetramine) 등의 화학 발포제 등을 사용하고 있으며, 물리적인 발포제는 내부 물질의 상변화를 통한 발포(내부 수분의 상변화로 인한 발포도 이에 속함), 수지상에 N₂ 등의 gas 를 분사하여 발포체를 구성하는 초임계 발포법과 열팽

창성 미소구 수지내에 봉합 된 탄화수소의 확장을 통한 발포 방법이 있다.^{3,4}

현재 산업적으로 가격 및 기존 공정에 적합한 ADCA 계열의 발포제가 주로 사용되고 있으나,



김 지 후

동서대학교 화학생명공학과 박사
(주)금양 책임연구원
前경남정보대 외래교수
E-mail: jhk@kyc.co.kr, kim_jihoo@hanmail.net



유 해 나

부경대학교
화학공학과 석사
(주)금양,
선임연구원



김 명 우

동서대학교
환경공학과 학사
(주)금양,
수석연구원



김 재 춘

부경대학교
공업화학과 박사
(주)금양,
책임연구원



이 상 진

부경대학교
공업화학과 석사
(주)금양,
선임연구원



박 진 욱

부경대학교
공업화학과 석사
(주)금양,
선임연구원



전 영 배

부산대학교
화학공학과 석사
(주)금양,
전임연구원



조 강 진

동아대학교
화학공학과 학사
(주)금양,
전임연구원



김 경 덕

동의대학교
화학공학과 학사
(주)금양,
전임연구원

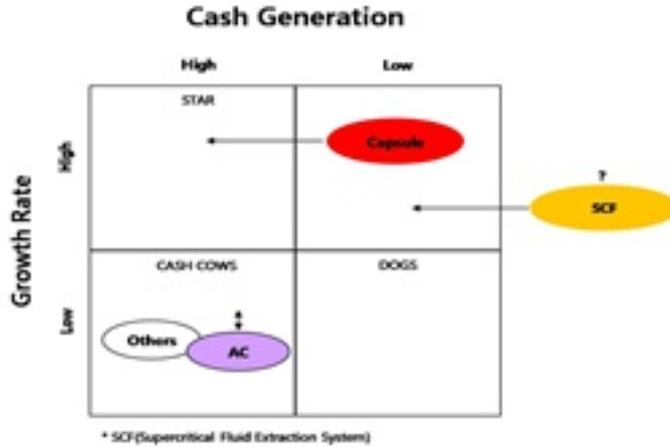


Figure 1. 발포제 산업의 시장 현황과 향후 전망 요약
 (출처: 보스턴 컨설팅그룹(BCG) 전략 평가법 응용)



Figure 2. 초임계 발포 장치의 예
 (출처: 2017 Polymer foam, Cologne, Germany)

REACH(Registration, Evaluation, Authorisation & Restriction of Chemicals) 등 환경 규제에 인하여 지속적인 성장은 힘들 것으로 보이며, 그 외 화학 발포제의 적용이 예상 되지만, 원천적으로 발포시 생성되는 암모니아, 폼아마이드 등의 유해 물질에서 자유로울 수 없고, 작업시 이에 노출과 동시에 소재에 잔류하여 인체와 환경에 영향을 주는 것이 사실이다.⁵

그 외, 초임계 발포는 recycling 가능하고, N₂ 등의 가스를 이용해 uniform 한 cell 이 내부에 생성 되었을 때, 낮은 비중에도 불구하고 높은 기계적 물성을 나타내나, 이 또한 상당히 고가의 장치가 필요하고, 현재 적용에 한계가 있는 것이 사실이며, 산업 전체적으로 이용하지는 못하고 있다.

이와 달리, 발포시 생성 되는 가스를 외부로 누출시키지 않고, 발생하더라도 인체에 유해 하지 않은

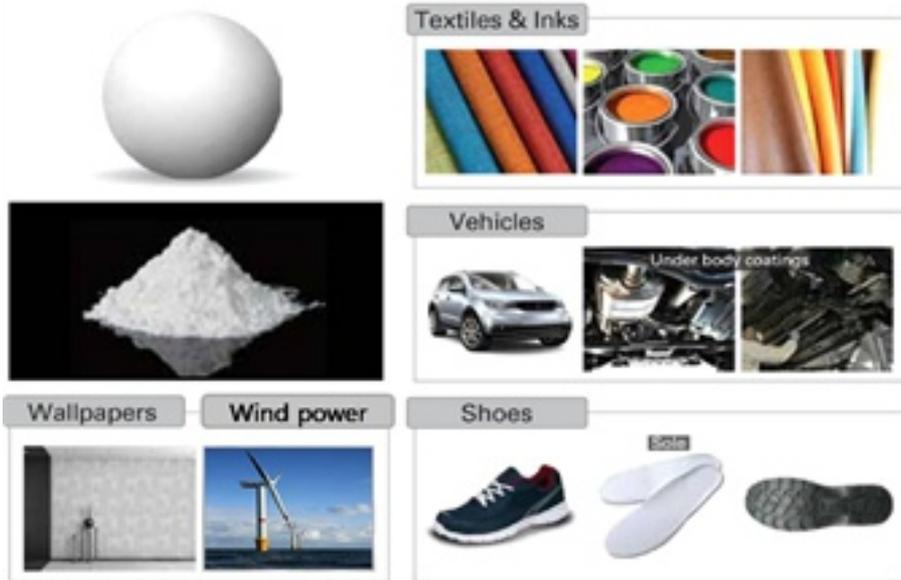


Figure 3. 캡슐발포제의 적용 및 응용처의 예
 <출처: (주)금양 기술연구소>

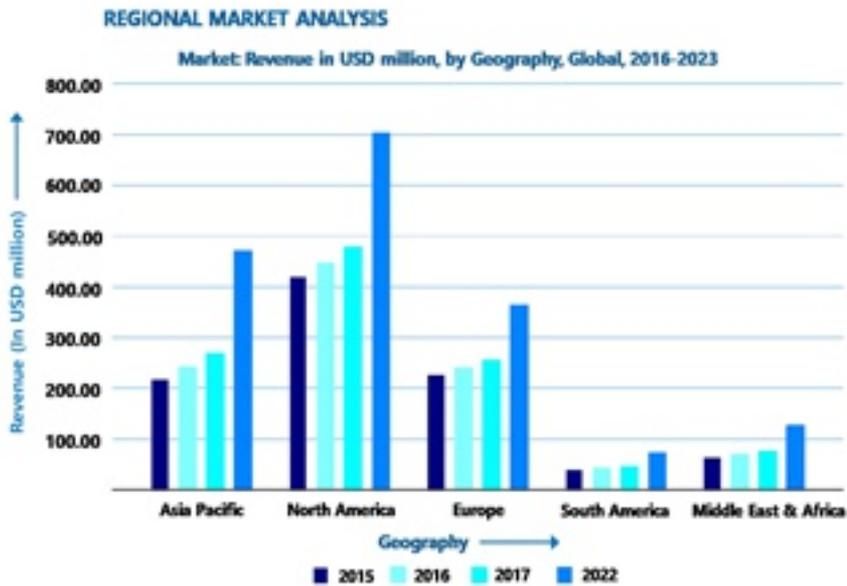


Figure 4. 글로벌 지역별 캡슐발포제 시장 예상
 <출처: Modor Intelligence, Global Polymer Microspheres Market>

탄화수소가 상변화시 체적변화를 통한 발포 방법인 열팽창성 미소구를 이용하여 발포하는 법이 하나의 대안으로 제시 되고 있으며, 상업적으로 시장이 크게 성장하고 있다. 열팽창성 미소구는 의학,

생활, 건강, 건축, 차량, 선박 등 여러 가지 분야에 적용되고 있으며, 구체적 용도로는 Cosmetics, Paints, Inks and Concrete, Polishing Agents, Paints and Coatings, Pigment, Fillers 등의 역할로 사용된다.^{6,7}

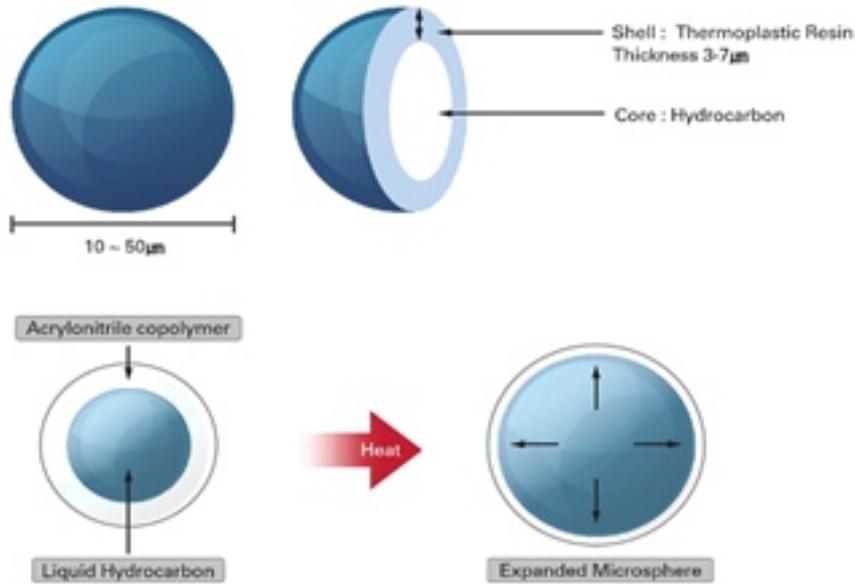


Figure 5. 캡슐발포제 도식화
 <출처: (주)금양 기술연구소>

특히, 환경규제가 심한 유럽 및 북미쪽에서 사용량이 급증하고 있으며, 다음으로 중국, 인도를 비롯한 동아시아 시장의 규모가 커지고 있다. 2017-2022년 까지 CAGR(in %) 을 지역별로 보면, Asia-Pacific 11.91%, Middle East&Africa 10.84%, South America 9.84%, North America 8.01%, Europe 7.36% 순으로 기대된다. 하지만, 전체 시장 규모는 figure 4 와 같이 북미를 위시한 유럽, 아시아의 시장이 크게 확대될 전망이다.

2. 캡슐 발포제 소개

열팽창성 미소구는 발포기제 역할을 하는 탄화수소가 내부에 봉입된 미소구 형태의 발포제이다. 내부의 탄화수소는 이소펜탄이나 이소옥탄 종류가 주로 사용되며, 외부 셸은 고분자로 이루어져 있다. 열팽창성 미소구의 제조는 외부로부터 W/O/O 상으로 구성되며, 내부의 탄화수소와 계를 나누기 위하여, 아크릴계 monomer 등이 사용된다. 합성시, 개시제로 인해 monomer 의 고분자화가 일어나고, 다시 가교 반응이 진행 되어 최종적으로 내부의 탄화수소가 외부로 누출 되지 않는 형태의 미소구 형태가 된다. 이러한 형태의 발포제는 학문

적으로, 열팽창성 미소구 또는 Thermally Expandable Microspheres(TEM) 라고 부르고 있으나, 그 형태를 보면 figure 5 와 같이 외부의 polymer shell 과 내부의 hydrocarbon 이 봉입된 캡슐 모형으로 구현 되어있어, 산업계에서는 주로 캡슐 발포제라 부른다.⁸⁻¹⁰

특히, W/O/O 상에서 외곽의 water base 는 극성 monomer 들이 물에 용해되는 것을 방지 하기 위해 용매상을 이온화 시키며, 보통 NaCl 을 이용한 brine 을 만든다. 캡슐발포제 외곽을 구성하는 monomer 는 AN(Acrylonitrile) 계열을 주로 사용 하여, 고분자를 합성하나 그 외 내열성 및 유연성, 강도 등을 높이기 위하여 MAN(Methyl methacrylate) 및 다른 monomer 등을 일정 비율로 하여 외곽 셸의 특성을 조정 한다. 캡슐발포제의 내부에 있는 탄화수소의 상변화로 인한 내압 증가로 인해 발포가 이루어지나, 외곽 셸의 물성에 따라 그 발포 정도가 다르며 이를 monomer 의 변량 또는 개시제와 가교제를 이용하여 조정하기도 한다. 하지만, 변수를 recipe 에만 국한하고, 결과를 기대하는 오류를 크게 범하는 경우가 있어 실제 현장 및 산업 적용에 있어서 실로 안타까운 상황이다.

기존에 등록된 특허 및 논문의 내용은 실제와 차이가 있으며 상업적으로 적용시 recipe 연구는 기



Figure 6. 캡슐발포제 제조의 일반적 요약
 <출처: Elastomers and Composites, Vol. 52, No.3, 99. 211~215 (September 2017)>

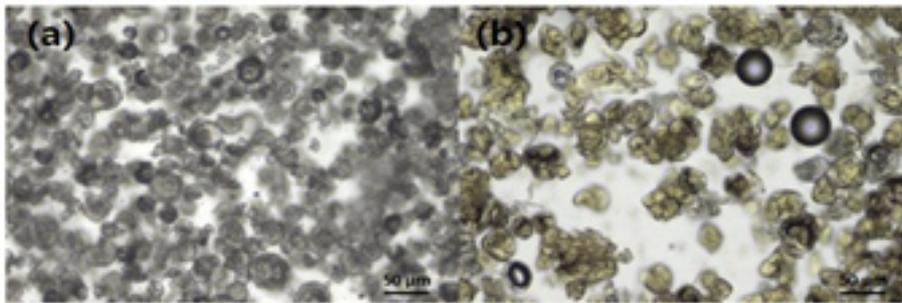


Figure 7. 현탁액 제조시 현미경 관찰 (a) 균일, (b) 불균일
 <출처: Elastomers and Composites, Vol. 52, No.3, 99. 211~215 (September 2017)>

본적이며, 이에 따른 반응시 조건(rpm, 시간, 온도 등의 기본적인 것은 제외함)이 중요하다. 임펠라의 높이, 블레이드 각도, 이송시 관내 압력, 질소 치환 속도, 상온 유지 정도, 상온에서 반응온도까지 승온시간, 현탁액 제조 조건과 반응시 조건의 제한 등 많은 부분들의 제어가 필요하며, 제어가 일정하지 않을 경우 일정 품질의 제품을 득하는 것에는 무리가 있다. 이는 고분자공학, 계면화학, 유체역학, 재료공학(현탁액 제조시 무기물 등의 제어), 반응공학, 공정연구, 장치산업 적용 등 모든 학문을 다루는 정밀 화학임을 자명한다. 여러 가지 나열한 현탁액 제조 및 중합 공정의 조건 외 탈수,

건조 등의 공정별 제어는 제품별 data 구축과 현장의 know-how 로 집약 되는 것이라 많은 부분을 할애 하지 못하는 것에 대해 안타깝게 생각 하며, 그 외 이론적인 부분에 집중하여 설명하고자 한다.

3. 캡슐 발포제 연구 및 적용

전체적인 합성 공정은 Figure 6 과 같고, 상황에 따라 후처리를 해주는 경우와 그렇지 않은 경우가 있다. 후처리를 통한, 캡슐 발포제 제조시에 백색도 개선 및 잔류 모노머 제거로 인한 span(시료의 분포폭, 분포가 좁을수록 낮은 값을 나타냄) 향상

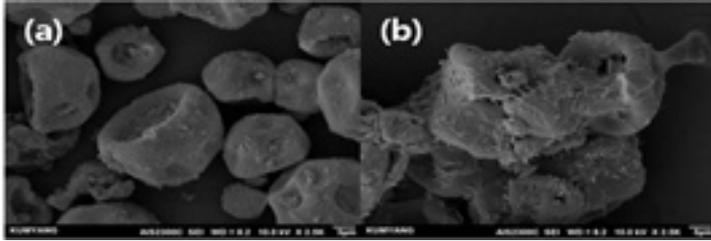


Figure 8. 캡슐발포제 SEM 관찰
 <출처: Elastomers and Composites, Vol. 52, No.3, 99, 211~215 (September 2017)>

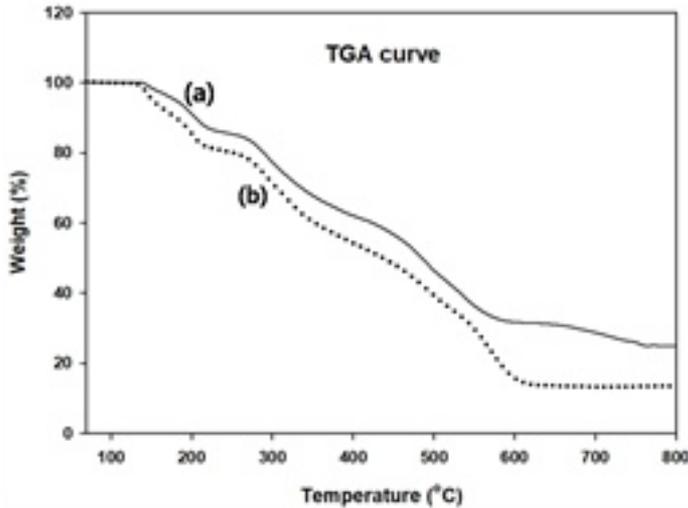


Figure 9. TGA 분석 (a) 균일 캡슐발포제, (b) 불균일 캡슐발포제
 <출처: (주)금양 기술연구소>

으로, 입도 분포도의 향상을 가져 올 수 있다.¹¹ 먼저 suspension 교반 환경에 따라 최종 제품의 입자 등에도 영향을 미치며, 임펠러 모형과 rpm, 용량 등 많은 변수로 인하여, 독립적인 droplet 혹은 뭉쳐진 형태를 보이기도 한다. Figure 7 (b)와 같이 recipe와 현탁액 제조시의 환경이 조화를 이루지 못할 경우, 불균일한 상태로 확인된다.

불균일한 형태의 현탁액으로 캡슐 발포제를 합성했을 경우, Figure 8 (b)와 같이 캡슐 발포제가 뭉쳐진 형태로 만들어지는 경우가 있다. 이는 합성반응 단계에서 외곽 셀의 경계가 형성 되지 않아, 캡슐발포제 내부에 탄화수소가 완전히 봉입이 되지 않았음을 나타낸다.

이로 인해 발포 배율에서도 일반적인 샘플 (a)에 비해, 발포 배율이 감소 하며, 이는 TGA(Thermogravimetry, 열중량 분석기) 로도 구간에 따른 hydrocarbon 의 weight 차이로 발포제 역할을 하는 탄화수소가 내

부에 완전히 봉입 되지 않았음을 알 수 있다.

지속적인 캡슐 발포제 연구와 분석을 통하여, 캡슐 발포제 분야에서 현저한 기술적 발전을 이루었으며, 이러한 기술력을 배경으로 조정된 환경에서 여러 변수 제어를 통해 가교제 변량을 통한 외곽셀 두께의 향상을 확인 하였고, 이는 내열성에서 향상 효과가 있다는 결과를 얻었다. 실제, figure 10의 FIB(Focused Ion Beam) 결과 캡슐 발포제 외곽셀의 두께가 두꺼운 제품의 발포 배율과 40분 이상의 오랜 시간에서 수축의 정도가 적어(표면 터짐으로 확인 가능) 내열성이 좋음을 확인 할 수 있었다.

캡슐 발포제는 초반부에 소개한 대로, 여러 분야에서 사용되고 있으나 내열성 향상으로 인하여, 특히 차량 하부 보호 소재(UBC, Underbody Coatings)와 백색도 개선 제품의 경우 벽지, 신발 소재 등으로 적용 되고 있다.¹²⁻¹³

또한, 가공 조건에 따라 온도 별 적용을 달리 하

UBC(Underbody Coatings) test on CRS (Cold Rolled Steel, 152 X 76 X 0.8 mm)

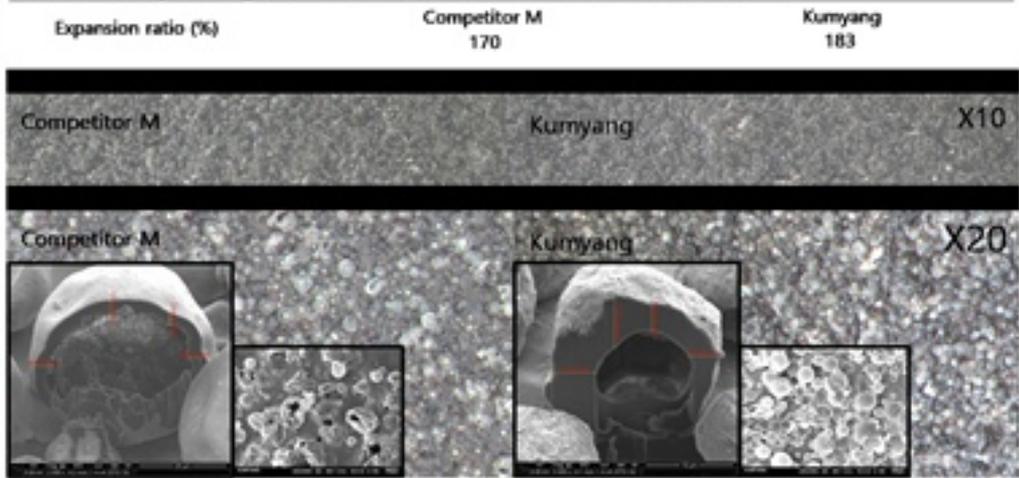


Figure 10. UBC용 캡슐 발포제의 FIB(Focused Ion beam) 및 발포 배율 분석 (a) Competitor M, (b) Kumyang
 <출처: (주)금양 기술연구소>



Figure 11. 캡슐 발포제 적용, 신발 & 벽지
 <출처: (주)금양, 기술연구소>

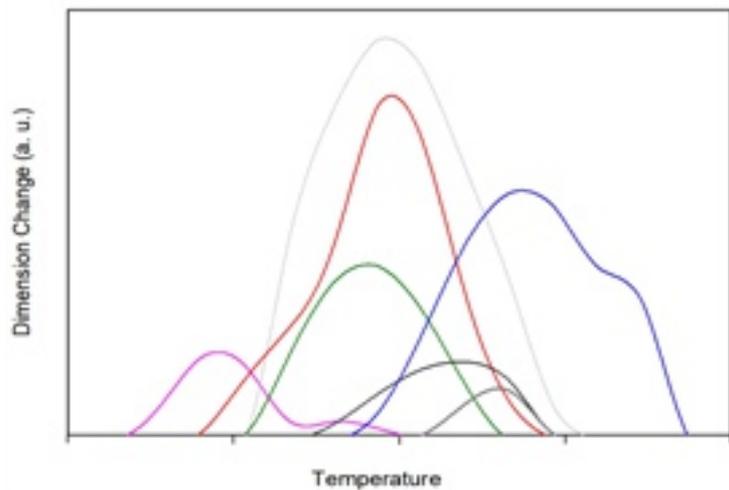


Figure 12. 캡슐 발포제의 TMA curve
 <출처: (주)금양, 기술연구소>

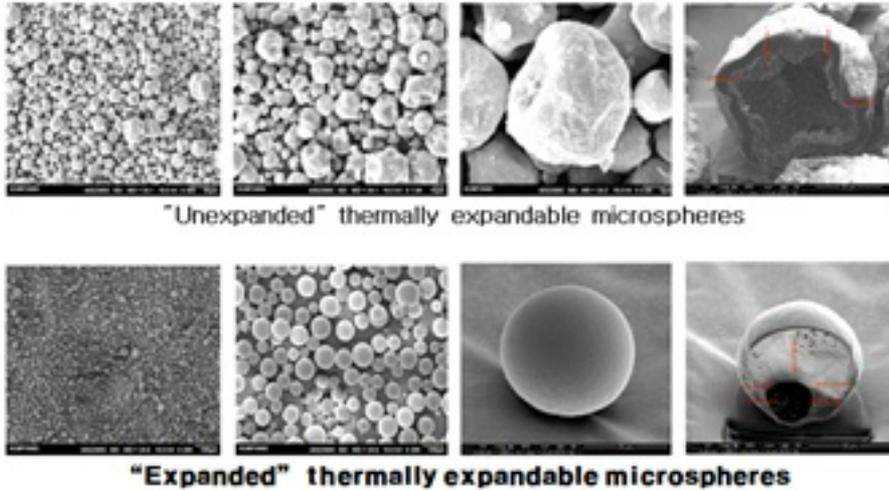


Figure 13. Unexpanded(현재) & Expanded(향후 적용) 캡슐 발포제
 (출처: (주)금양 기술연구소)



Figure 13. 향후 캡슐 발포제 적용 분야
 (출처: Nouryon)

고 있으며, 이에 따라 캡슐 발포제의 특성을 달리 하여 다양한 온도 범위와 발포율을 통한 제품 적용을 위한 노력을 지속적으로 진행하고 있다. Figure 12의 TMA(Thermomechanical Analyzer) 등을 통해 이를 비교 확인 할 수 있다.

4. 캡슐 발포제의 향후 전망

환경규제와 친환경에 대한 관심으로 인하여, 기존의 화학 발포제를 대체하기 위한 노력과 연구가 계속해서 진행되고 있다. 특히, 캡슐형 발포제의 기술적 발전으로 이를 적용하고자 많은 시도와

여러 분야에 접목 되고 있으며, UBC 와 벽지, 신발 소재, 인조 가죽 뿐 아니라, expanded 캡슐 발포제를 이용한 코팅 분야, 페인트 등경량화가 필요한 모든 분야에 응용 될 것으로 판단 된다. 적용 분야에 따라, 내열성, 백색도, 배율 향상 등의 제품이 그레이드 별로 개발이 되어 있으며, 기존의 생산 환경에 접목 하여 향후 유해가스가 발생 되지 않는 친환경 발포제로서 캡슐 발포제 시장이 크게 확장 될 것으로 기대된다.

5. 참고 문헌

1. J. H. Kim and G. H. Kim, "Thermoplastic Poly-urethane/Ethylene- Propylene-Diene Monomer Rubber and TPU/Polybutadiene Rubber Blends for the Application of Footwear Outsole Materials", *Elastomers and Composites*, 48, 195 (2013).
2. K. H. Seo, J. C. Lim, and H. S. Lim, "Effect of Ground Rubber on Mechanical Properties of EPDM Foam", *Elastomers and Composites*, 35, 132 (2000).
3. J. T. Kim, W. Jung, W. H. Kim, and B. H. Ahn, "Foaming Characteristics and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Foams", *Elastomers and Composites*, 36, 52 (2001).
4. M. Jonsson, D. Nystrom, O. Nordin, and E. Malmstrom, "Surface modification of thermally expandable microspheres by grafting poly(glycidyl methacrylate using ARGET ATRP", *Eur. Polym. J.*, 45, 2374 (2009).
5. L. Cheah, N. D. Ciceri, E. Olivetti, S. Matsumura, D. Frterre, R. Roth, and R. Kirchain, "Manufacturing-focused emissions reductions in footwear production", *J. Cleaner Product.*, 44, 18 (2013).
6. J. H. Bu, Y. Kim, J. U. Ha, and S. E. Shim, "Effects of Chain Extender and Inorganic Filler on the Properties of Semi-Rigid Polyurethane Foams", *Polym. Korea*, 39, 78 (2014).
7. G. C. Cha, J. S. Song, S. M. Lee, and M. S. Mun, "Effects of Chain Extender and Inorganic Filler on the Properties of Semi-Rigid Polyurethane Foams", *Polym. Korea*, 34, 8 (2010).
8. R. Khesareh, N. T. McManus, and A. Penlidis, "High temperature bulk copolymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile: II. Full conversion range experiments", *Journal of Macromolecular Science*, 43, 23 (2006).
9. R. Salazar, P. Ilundain, D. Alvarez, L. Da Cunha, M. J. Barandiaran, and J. M. Asua, "Reduction of the residual monomer and volatile organic compounds by devolatilization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 4042 (2005).
10. A. Kumar, B. Prasad, and I. M. Mishra, "Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box-Behnken design", *Journal of Hazardous Materials*, 150, 174 (2008).
11. Hae Na You et al., "A Study of Characteristics Variation of Thermally Expandable Microspheres in Post-polymerization Treatment by Various Initiators", *Elastomers and Composites*, 52, 211 (2017).
12. Jae-Chun Kim et al., "A Study on the Application of Underbody Coating for Vehicles with Shell Thickness of Thermally Expandable Microspheres", *Elastomers and Composites*, 53, 136 (2018).
13. Sang-Jin Lee et al., "A Study on the Thermally Expandable Microspheres for Wallpaper by the particle size of Colloidal Silica", *Elastomers and Composites*, 53, 131 (2018).