

열팽창 캡슐을 적용한 발포 폴리에스테르 필름의 최적 공정 조건 및 발포 특성

Optimal Process Condition and Blowing of Thermoplastic Polyester Film using Thermally Expandable Microcapsule

*Corresponding author

Seung Geol Lee
(seungeol.lee@pusan.ac.kr)

박아람, 박정현¹, 이승걸*

부산대학교 유기소재시스템공학과, ¹부산대학교 의류학과

A Ram Bak, Jung Hyun Park¹ and Seung Geol Lee*

Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

¹Department of Clothing and Textiles, Pusan National University, Busan, Korea

Received_September 05, 2019

Revised_September 09, 2019

Accepted_September 15, 2019

Textile Coloration and Finishing

TCF 31-3/2019-09/187-194

©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract Blowing film was prepared using polyester elastomer with thermally expandable microcapsule to investigate the optimum blowing properties and the film making process. Physical properties including specific gravity, blowing efficiency, foaming shape, tensile strength and elongation of polyester film were tested by varying the process condition of temperature and revolution per minutes of the extruder. The lowest specific gravity of 0.709 can be achieved with excellent foaming cells at 210°C and 50 RPM conditions. The highest tensile strength and elongation was shown at 210°C, 100 RPM and 230°C, 25 RPM conditions. However, most of the prepared polyester films showed over 1kg/mm² of tensile strength which is reasonable value to use in film applications.

Keywords *thermally expandable microcapsule, blowing agent, polyester film, chemical blowing agent, optimal process condition*

1. 서 론

우수한 유연성과 성형 가공성을 동시에 발현하는 열가소성 엘라스토머 (Thermoplastic Elastomer, TPE)는 자동차, 가전제품, 의료용품 등 다양한 분야에서 활용되고 있다^{1,2)}. 열가소성 엘라스토머 중에서 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머 (Thermo Plastic Polyester Elastomer, TPEE)는 결정성의 방향족 폴리에스테르의 Hard Segment와 비결정성의 Soft Segment가 결합한 다중 블록 공중합체로서 기계적 강도, 내열성 등이 우수한 유용한 엘라스토머이다.

따라서 자동차용으로 경량성을 위해 자체 구성요소 또는 좌석 시트에 적용되며, 의료용으로는 편안함을 추구하는 패션 경향에 따라 신축성이 중요한 아웃도어 제

품에 활용되고, 건축용으로는 우수한 방수성을 기반으로 건물의 내장재로 사용되고 있다³⁾. 또한 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머는 경량화로 에너지 절약, 원자재 및 생산비용의 절감이 가능하여 친환경소재로 산업계에서 지속적인 관심을 보이고 있다⁴⁾.

폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머의 경량화를 위한 방법 중 가장 일반적인 방법은 발포제 (Blowing Agent)를 이용하여 발포를 통해 비중을 낮추는 방법이다. 발포제는 고분자 등 매트릭스와 배합되어 스폰지나 스티로폼 같은 다공성의 발포체를 제조하기 위한 첨가제로, 발포를 위한 발포제의 종류는 크게 물리적 발포제와 화학적 발포제로 나뉜다⁵⁾. 물리적 발포제는 고압에서 고분자 매트릭스에 용융된 이산화탄소 가스 등이 분해되거나 용제의 휘발로 인해 고분자 매트릭스 내부

에 발포 셀을 형성하는 첨가제이다⁶⁾.

화학적 발포제는 발포제가 열을 흡수하여 특정 분해 온도에 도달하게 되면 분해가 되면서 가스를 발생하게 되는데 이를 이용하여 고분자 매트릭스 내부 공간을 팽창시켜 발포 셀을 형성한다⁷⁾. 화학 발포제 중 열팽창 마이크로캡슐(Thermally Expandable Microcapsule, TEM)의 경우 1970년대에 Dow Chemical에서 개발된 이후, 다양한 용도로 활용되고 있다⁸⁾. 열팽창 마이크로캡슐은 평균 입경 수십 마이크로 크기의 캡슐 형태로 이루어진 발포제로 내부는 저비점의 탄화수소를 내포하고 그 외층을 열가소성 고분자로 감싼 코어-셸(Core-shell) 구조를 가진 미립자 발포제이다⁹⁾.

열팽창 마이크로캡슐은 상온에서는 일단 파우더 형상이나, 열을 흡수하여 특정 분해 온도에 도달하게 되면 마이크로캡슐의 코어에 위치한 탄화수소가 팽창하여 발포 셀을 형성하는 방식이다¹⁰⁾. 열팽창 마이크로캡슐에 의한 발포는 일반적인 화학 발포제(Chemical Blowing Agent, CBA)와 달리 가스가 표면으로 나오지 않아 가공 시 외관 특성이 기존 발포공정보다 우수하며, 낮은 점도의 고분자 매트릭스를 사용하더라도 열팽창 마이크로캡슐을 통해 발포 셀을 유지할 수 있어 발포 셀의 붕괴 및 융합 현상이 작아 여러 제품에 열팽창 마이크로캡슐을 적용하고 있다¹¹⁻¹³⁾.

본 연구에서는 열팽창 마이크로캡슐을 이용하여 발포 폴리에스테르 필름을 제조하여 경량 발포 필름 제조를 위한 최적 공정 조건을 확립하였다. 제조 공정 조건에 따라 발포 폴리에스테르 필름을 제작한 후, 비중, 발포효율, 발포 셀 형상, 인장강도, 신율 등 발포 특성 분석하고 낮은 비중과 높은 발포 효율 그리고 적절한 기계적 성질을 보여주는 필름의 제조 공정 조건을 연구하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

본 연구에서 발포 필름을 제조하기 위해 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머인 poly(butylene terephthalate-co-tetramethylene ether terephthalate) 공중합고분자 KOPEL[®](Kolon Plastic Inc., Korea)을 사용하였으며, 열팽창 마이크로캡슐은 AkzoNobel사의 Expancel[®] Microspheres(AkzoNovel

Pulp and Performance, Sweden)를 사용하였다. 열팽창 마이크로캡슐의 함량은 9%로 고정하여 사용하였다. 열팽창 마이크로캡슐을 활용하여 제조된 발포 필름과의 발포 효율 및 물성을 비교하기 위해 일반 화학 발포제로 ADCA(Azodicarbonamide, Kumyang Co. Ltd., Korea)를 사용한 발포 필름을 제조하였다.

2.2 발포 필름 제조

폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머 발포 필름을 제조하기 위해 길이대 직경 비(length/diameter, L/D)가 5인 parallel co-rotating 압출기인 Thermo Scientific Process 11(MCIK, Germany)을 사용하였다.

2.3 발포 특성 분석

2.3.1 비중

공정 조건과 열팽창 마이크로캡슐의 발포 폴리에스테르 필름의 발포 효율을 확인하기 위하여 ASTM D792 규격을 만족하는 비중계(md-300s, Alfa Mirage, Japan)를 사용하였으며, 상온에서 각각의 샘플들의 비중을 5회씩 측정하여 평균값을 이용하여 구하였다.

2.3.2 발포 효율

발포 효율은 발포 전 폴리에스테르 고분자의 비중과 발포 후에 측정된 비중을 이용하여 아래와 같은 계산식 (1)에 의해 구하였다.

$$\text{Forming efficiency} = (\text{Specific gravity of the polyester polymer before foaming}) / (\text{Specific gravity of the polyester polymer after foaming}) \times 100 (\%) \dots\dots\dots(1)$$

2.3.3 인장강도 및 신율

발포 폴리에스테르 필름의 열팽창 마이크로캡슐의 기계적 물성을 확인하기 위해 만능시험기를 사용하여 ASTM D882 규격에 따라 인장강도 및 신율을 각 5회씩 측정하여 평균값을 이용하여 구하였다.

2.3.4 SEM 분석

열팽창 마이크로캡슐을 이용한 발포 폴리에스테르 필름의 발포 셀의 크기 및 분포를 확인하기 위하여 Scan-



Figure 1. Images of ADCA chemical blowing agent of (a) powder, (c) master-batch chip, (e) after blowing procedure and images of thermally expandable microcapsule of (b) powder, (d) master-batch chip, (f) after blowing procedure, respectively.

ning Electron Microscope(S-4700, Hitachi, Japan)를 이용하여 표면 사진을 촬영하였다(Figure 1).

3. 결과 및 고찰

3.1 ADCA 발포제와 열팽창 마이크로캡슐 발포제의 발포 성능 비교

먼저 일반 화학 발포제(ADCA)와 열팽창 마이크로캡

슐 발포제의 발포 효율을 확인하기 위해 각각의 발포제를 이용하여 폴리에스테르 엘라스토머와 마스터배치로 제조하여 150℃의 오븐에서 30분 간 가열하여 발포 상태를 확인하였다.

Figure 1에서 보는 바와 같이 일반 화학 발포제를 이용하여 발포한 마스터배치 칩의 경우 형태가 무너지고 발포 표면도 불균일하였다. 하지만 열팽창 마이크로캡슐 발포제를 이용하여 발포한 마스터배치 칩의 경우 안

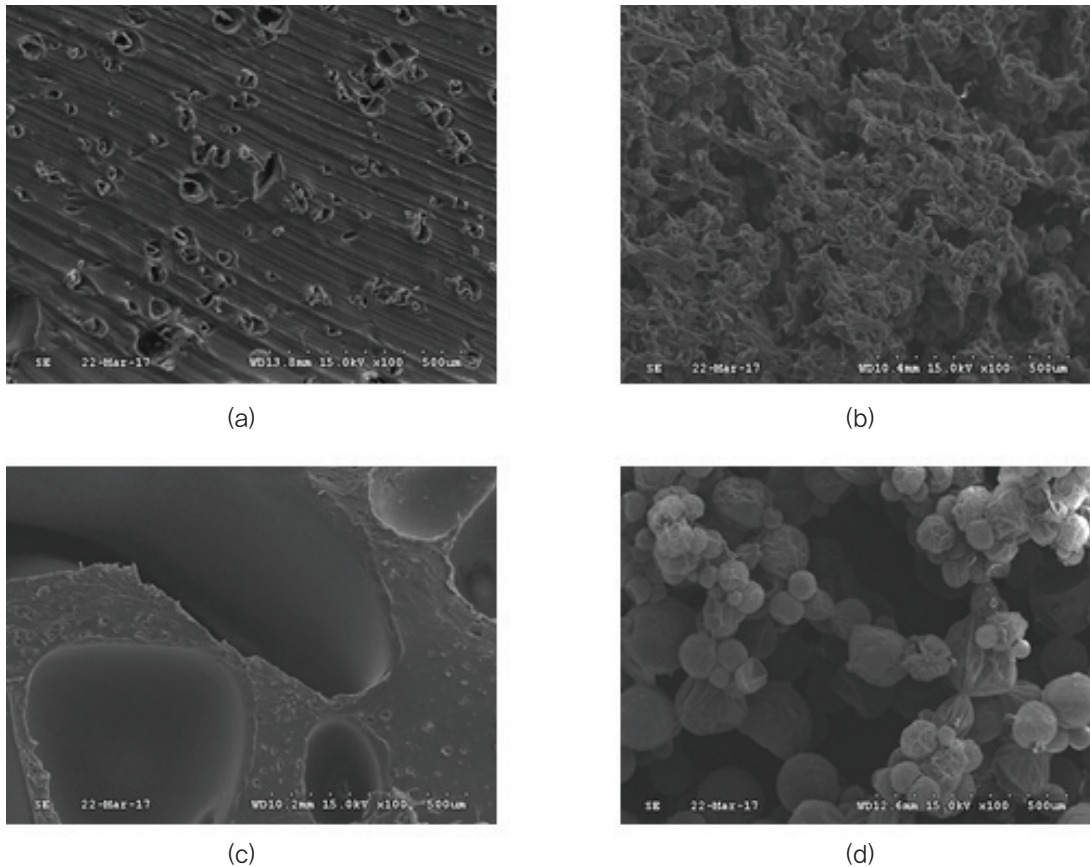


Figure 2. SEM Images of master-batch chip with ADCA chemical blowing agent: (a) before forming procedure, (c) after forming procedure and SEM images of master-batch chip with thermally expandable microcapsule blowing agent: (b) before forming procedure, (d) after forming procedure, respectively.

정된 형태를 유지하며 발포하였고 발포 표면 또한 균일함을 확인하였다.

Figure 2에서는 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 일반 화학 발포제와 열팽창 마이크로캡슐 발포제를 이용하여 제조한 각각의 마스터배치 칩의 발포 셀 형상을 분석하였다. 일반 화학 발포제를 이용한 마스터배치 칩의 발포 전 SEM 이미지에서는 발포가 가능한 셀의 수가 상대적으로 작지만 균일한 분포를 보였다. 발포 후에는 발포 셀이 상당히 성장하였지만 이는 발포 셀의 붕괴와 융합에 따른 결과로 판단된다. 열팽창 마이크로캡슐을 이용한 마스터배치 칩의 발포 전 SEM 이미지에서는 발포 가능한 셀이 많이 존재하였으며, 발포 후에는 셀의 붕괴 또는 융합이 거의 발견되지 않고 셀이 일정한 형태를 유지한 채 성장한 것을 확인하였다.

따라서 열팽창 마이크로캡슐을 발포제로 사용하였을 때 생성되는 발포 셀이 더 우수한 형태 안정성을 가지는 것으로 판단된다.

3.2 발포 비중

3.1에서 확인한 바와 같이 열팽창 마이크로캡슐을 발포제로 사용하였을 때 발포셀이 더 우수한 형태 안정성을 가지는 것을 확인하였다.

따라서 적정 발포 공정 조건을 확인하기 위해 압출기의 온도와 분당 회전수(revolutions per minute, RPM)을 변화시켜 발포 폴리에스테르 필름을 제조하여 공인 규격을 만족하는 비중계를 사용하여 비중과 발포 효율을 계산하였다. 사용한 열팽창 마이크로캡슐 발포제의 작업 가능 온도 범위는 210℃에서 240℃사이로 실험 온도 조건은 210℃와 230℃의 두 가지 조건으로 분당 회전수는 25, 50, 100 RPM의 세 가지 조건을 사용하여 발포 성능을 확인하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 210℃에서는 RPM이 증가함에 따라 비중의 감소를 보이다가 100RPM에서 다시 비중이 상승하여 가장 높은 비중값을 나타내며, 230℃에서는 RPM이 증가함에 따라 비중이 감소하였

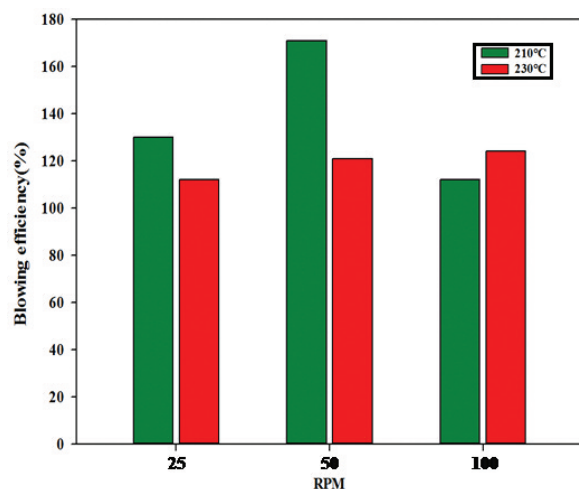
Table 1. Specific gravity by changing temperature and RPM of extruder

Temperature (°C)	25RPM	50RPM	100RPM
210	0.924	0.709	1.077
230	1.076	0.999	0.937

다. 210°C에서 25RPM으로 제조된 발포 폴리에스테르 필름은 폴리에스테르 엘라스토퍼와 열팽창 마이크로캡슐이 압출기 내부에서 머무는 시간이 길어져서 압과 열에 의해 발포 셀이 파괴되었기 때문에 비중이 원소재인 1.2와 비교하여 감소폭이 크지 않았으며, 100 RPM의 조건에서는 소재들이 스크류 내부에서 머무르는 시간이 짧아져서 발포가 거의 일어나지 않아 비중의 감소가 작았음을 알 수 있었다.

Figure 3은 압출기의 온도와 RPM 조건에 따른 발포 폴리에스테르 필름의 발포 효율을 도시한 것으로 210°C, 50RPM 조건에서 발포 효율이 가장 좋은 것으로 나타났다.

230°C에서는 발포 폴리에스테르의 압출에는 무리가 없었지만 높은 온도 및 압출기 내부의 압력 상승으로 RPM이 낮아져서 체류 시간이 길어질수록 마이크로캡슐이 파괴되어 발포 셀을 생성할 수 없어 비중의 감소폭과 발포 효율이 낮았다. 반대로 RPM이 높아질수록 압출기 내부에 열팽창 마이크로캡슐이 머무는 시간이 짧아져서 온도와 압력의 영향을 적게 받아 비교적 많은

**Figure 3.** Blowing efficiency(%) of polyester film by changing temperature and RPM of the extruder.

발포 셀을 생성 할 수 있는 것으로 판단된다. 따라서 210°C의 온도에서 50RPM의 조건으로 제조된 발포 폴리에스테르 필름의 비중이 가장 낮았으며, 발포 효율은 제일 높아 가장 효율적인 공정 조건이라고 사료된다.

3.3 발포 셀 형성

3.2에서 확인한 내용을 확인하기 위해 전자주사현미경을 이용하여 각 공정 조건에서 제조된 발포 폴리에스테르 필름의 표면을 분석하였다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 210°C에서 제조된 발포 폴리에스테르 필름은 50RPM 조건에서 발포 셀이 가장 많이 형성된 것을 확인 할 수 있었으며, 발포 셀의 크기가 타 공정 조건에 비하여 우수한 것으로 확인 되었다. 230°C에서 제조된 발포 폴리에스테르 필름은 RPM의 증가에 따라 발포 셀 형성이 유리해지는 것을 확인할 수 있었지만, 210°C, 50RPM의 조건으로 제조된 발포 폴리에스테르 필름의 발포 셀 형성보다 발포 셀의 형성이 불리한 것으로 판단된다.

3.4 인장강도 및 신율

각 공정 조건에 따른 발포 폴리에스테르 필름의 기계적 강도를 확인하기 위해 인장강도 및 신율을 측정하였다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 210°C 조건에서는 RPM이 높아질수록 높은 인장강도를 보였으며, 230°C 조건에서는 RPM이 높아질수록 낮은 인장강도를 보였다.

Figure 6의 신율 측정 결과에서도 210°C 조건에서는 RPM이 높아질수록 높은 신율을 보였으며, 230°C 조건에서는 RPM이 높아질수록 낮은 신율을 보였다. 전반적으로 비중이 높을수록 인장강도 및 신율 특성이 좋은 것으로 나타났으나, 가장 낮은 비중을 보이는 210°C, 50RPM의 경우에는 비중이 낮음에도 불구하고 210°C, 25RPM 조건에서의 인장강도와 신율 특성보다 우수하였다. 보다 정확한 해석을 위해 추후 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 대부분의 조건에서 필름으로 사용하기 위한 최소 인장강도인 1kgf/mm² 이상을 나타내었다¹⁴⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 열팽창 마이크로캡슐을 발포제로 사용하여 경량 발포 필름을 제조하기 위해 공정 조건을 최

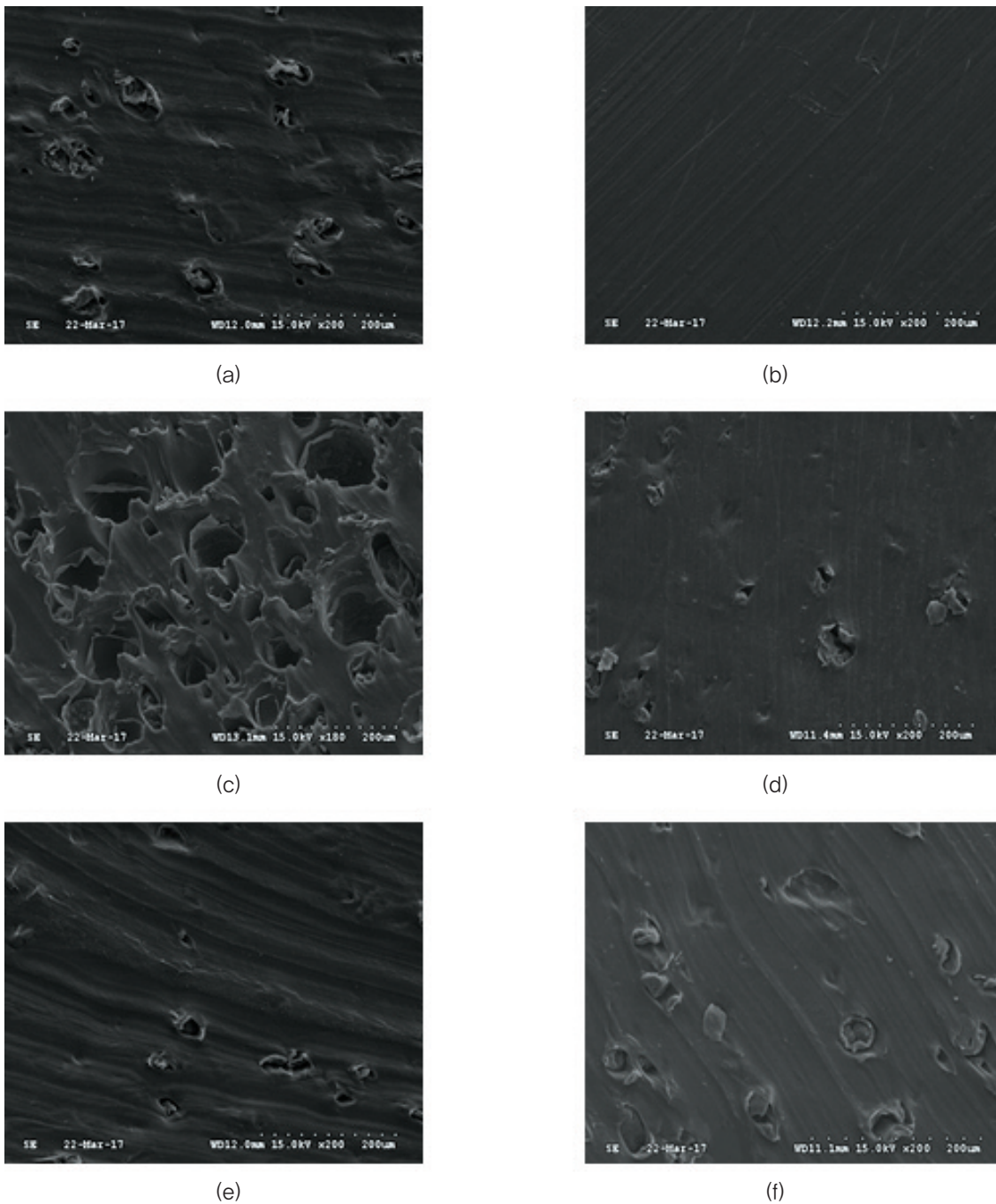


Figure 4. SEM images of polyester film with conditions of (a) 210°C, 25RPM; (b) 230°C, 25RPM; (c) 210°C, 50RPM; (d) 230°C, 50RPM; (e) 210°C, 100RPM; (f) 230°C, 100RPM, respectively.

적화하였다. 열팽창 마이크로캡슐을 이용하여 발포 폴리에스테르 필름을 압출기의 공정 조건에 따라 시편을 제작하여, 비중, 발포 효율, 발포 셀 형성, 인장강도, 신율을 확인하였다. 비중의 경우 210°C, 50RPM에서 가장 낮은 비중을(0.709) 나타내었으며, 발포 효율 및 발포 셀 형성이 가장 우수하였다. 인장강도는 210°C에

서는 100RPM, 230°C에서는 25RPM에서 우수하였으나, 대부분의 경우 필름으로 사용하기 위한 최소 인장강도인 $1\text{kgf}/\text{mm}^2$ 이상을 나타내었다.

따라서 열팽창 마이크로캡슐을 사용한 발포 폴리에스테르 필름을 제조하기 위한 최적 공정 조건은 비중, 발포 효율 및 발포 셀 형상이 우수하며 필름으로 사용

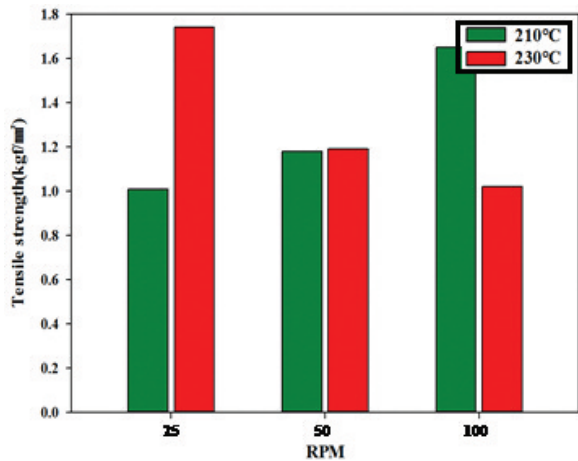


Figure 5. Tensile strength of polyester film by changing temperature and RPM of the extruder.

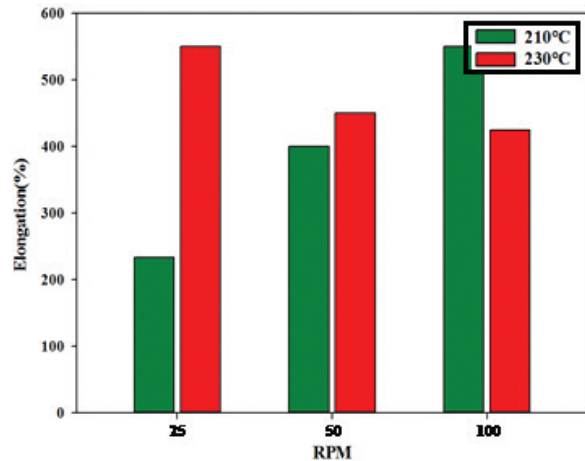


Figure 6. Elongation of polyester film by changing temperature and RPM of the extruder.

가능한 인장강도 요건도 충족하는 210°C, 50RPM이라고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. J. U. Ha, S. K. Jeoung, P. C. Lee, Y. J. Hwang, B. K. Nam, I. S. Han, S. B. Kwak, and J. Y. Lee, Physical Properties of Polypropylene Foam Blended with Thermally Expandable Microcapsules, *Polymer(Korea)*, **39**(1), 64(2014).
2. Korea Textile Development Institute, “R&D Trends in Thermo Plastic Polyester Elastomer”, Textopia, Daegu, pp.3-19, 2012.
3. Y. Lee, J. Jeong, and J. Park, A Trend of R&D in Environmental Thermoplastic Elastomer, *Elastomers and Composites*, **45**(4), 245(2010).
4. J. E. Sabahy, G. Castellan, F. Ricoult, and V. Jousseume, Porous SiOCH Thin Films Obtained by Foaming, *Journal of Physical Chemistry C*, **120**(17), 9184(2016).
5. A. H. Landrock, “Handbook of Plastic Foams”, Noyes, New Jersey, 1995.
6. C. X. Chen, Q. Q. Liu, X. Xin, Y. X. Guan, and S. J. Yao, Pore Formation of Poly(ε-caprolactone) Scaffolds with Melting Point Reduction in Supercritical CO₂ Foaming, *The Journal of Supercritical Fluids*, **117**, 279(2016).
7. D. Weaire and S. Hutzler, “The Physics of Foams”, Oxford University Press, Oxford, 2001.
8. D. S. Morehouse and R. J. Tetreault, U.S. Pat., 3,615,972(1971).
9. M. Jonsson, O. Nordin, A. L. Kron, and E. Malmstrom, Influence of Crosslinking on the Characteristics of Thermally Expandable Microspheres Expanding at High Temperature, *Journal of Applied Polymer Science*, **118**(2), 1219(2010).
10. M. Jonsson, O. Nordin, E. Malmstrom, and C. Hammer, Suspension Polymerization of Thermally Expandable Core/shell Particles, *Polymer*, **47**(10), 3315(2006).
11. Y. Kawaguchi, Y. Itamura, K. Onimura, and T. Oishi, Effects of the Chemical Structure on the Heat Resistance of Thermoplastic Expandable Microspheres, *Journal of Applied Polymer Science*, **96**(4), 1306(2005).
12. Y. Kawaguchi and T. Oishi, Synthesis and Properties of Thermoplastic Expandable Microspheres: The Relation between Crosslinking Density and Expandable Property, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**(2), 505(2004).
13. M. Tomalino and G. Bianchini, Heat-expandable Microspheres for Car Protection Production, *Progress in Organic Coatings*, **32**(1-4), 17(1997).

14. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Wiley, New Jersey, 1985.

Authors

박아람 부산대학교 유기소재시스템공학과 석사과정 학생

박정현 부산대학교 의류학과 박사후 연구원

이승걸 부산대학교 유기소재시스템공학과 교수