



A Study on the Thermally Expandable Microspheres for Wallpaper by the particle size of Colloidal Silica

Sang-Jin Lee, Kang-Jin Jo, Jin-Wook Park, Myeong Woo Kim, and Ji-Hoo Kim[†]

Kum Yang Co., Ltd., 81, Nakdong-daero 960 beon-gil, Sasang-gu, Busan 47028, Republic of Korea

(Received July 15, 2018, Revised July 18, 2018, Accepted July 19, 2018)

Abstract: This study was aimed at improving the white index (WI) to prepare thermally expandable microspheres for wallpaper. In particular, thermally expandable microspheres were prepared for different colloidal silica particle sizes to study thermal properties, foaming ratio, and WI. The spheres obtained from tiny colloidal silica were the best in terms of WI and yellowing. Additionally, thermogravimetric analysis results show that small colloidal silica particles are more likely to be adsorbed physically or chemically to the microsphere surface, thereby improving WI at higher temperatures.

Keywords: microspheres, wallpaper, foam, whiteness, blowing agent

Introduction

최근 산업의 고도화로 인한 인식의 전환으로 인하여, 산업계는 환경에 대한 중요성이 인식됨과 동시에 에너지 효율 향상에 관심을 가지고 있으며, 경량화를 통한 효율 증대에 대하여 급격하게 수요가 증가함으로 인해 경량화를 위한 여러 가지 방법이 제안되고 있다.¹ 그중, 가장 보편적이며 산업에 적용시키기 용이한 방법으로 발포공정을 통한 경량화를 이루고자 하고 있으며, 발포는 크게 화학발포제를 통한 화학발포와 물리적인 작용을 통한 물리발포로 나눌 수 있다.^{2,3} 종래에는 화학 발포제를 고분자와 블렌딩 후, 고온 가압시 발생하는 gas로 인하여 고분자 매트릭스 내에 기공을 형성 시켜, 경량화된 발포체를 제조하였으나, 화학 발포시 생성되는 CO₂, CO, Ammonia 등의 gas로 인하여 환경문제가 대두 되고 있는 실정이다. 이로 인하여 화학발포를 대체하기 위한 여러 가지 방법이 제안되고 있으나, 고가의 장비 투입 내지는 공정상의 문제로 이를 상업화 시키기에는 많은 난제에 도달해 있는 것이 사실이다. 이중 가장 산업에 근접해 있는 방법 및 현재 추구되는 방법으로 열팽창성 미소구를 활용하여 발포체(foam)를 얻는 방법이 강구 되고 있다. 열팽창성 미소구를 이용한 발포는 앞서 나열한 gas를 외부로 방출하지 않고, 발포체 제조 공정의 작업 조건에 따라 조성을 달리하여 제품을 만들 수 있는 등 많은 장점을 가지고 있다. 하지만, 화학 발포제에 비해 낮은 발포압, 발포후 변색으로 인한 유색 제품의 적용의 제한, 불균일한 cell size 등의 문제를 해결해야 함은 계속 연구되고,

개발 되어야 할 부분 이다. 특히, 변색에 대한 논의는 계속해서 진행 중이며, 본 연구에 적용 될 벽지용 열팽창성 미소구에 있어서는 더욱 중요한 요소이기에 이 부분에 대해 중점적으로 연구를 진행하였다. 열팽창성 미소구는 일반적으로 10-50 μm 의 입자 크기 이며, 외부는 열가소성 수지로 구성되어 있고, 내부는 낮은 비점의 탄화수소가 포함되어 있다.⁴ 이러한 열팽창성 미소구는 고분자 외부 셀의 유리전이온도 이상에서 내부의 탄화수소로 인한 압력 증가로 인하여, 부피가 50배 이상 증가하며, 이는 캡슐화 되어 있는 탄화수소의 상변화로 인한 팽창으로 야기 된다. 이러한 열적 팽창 특성으로 인하여 열팽창성 미소구는 여러 제품군에서 사용되고 있다. 벽지, 프린팅 잉크, 그리고 발포체(foam)가 적용 되는 건축 내장재, 차량용 내장재, 신발 소재 등 다양한 분야에 적용된다.⁵⁻¹⁰ 본 연구는 AN (Acrylonitrile), MAN (Methacrylonitrile), MAA (Methacrylic acid)와 같이 고분자화 되었을 때, 가스배리어 특성이 좋은 monomer 를 사용하였다.

특히, 벽지의 경우 상업적으로 적용시 변색이 큰 문제가 되므로 이를 완화 시킬 수 있는 방법이 제시 되어야 한다. 이를 완화하기 위하여 현탁액 제조시 수상에서 분산안정제 역할을 하는 무기물이 현탁액 입자(droplet) 표면에 물리적으로 분포하게 되고, 표면에 분포한 입자 크기에 따라 최종 열팽창성 미소구의 표면에 화학적 또는 물리적으로 분포하게 하여, 이러한 무기물들이 외부에 골고루 흡착된 형태가 되어 내열적인 부분에 유리하게 적용 될 수 있도록 하였다. 열팽창성 미소구 표면에 너무 큰 입자가 묻혀질 경우, 열팽창성 미소구 입도 자체가 크게 되어 독립적인 개체가 아닌, 여러 입자들이 하나로 뭉쳐진 형태로 생성 되어, 낮은 발포배율과 미발포 등의 문제

[†]Corresponding author E-mail: jhk@kyc.co.kr

를 야기시킨다. 또한, 변색을 예방하기 위하여 합성된 제품을 반응 후, 수품 상태에서 pH를 중성에 가까이 조정 한 후, 여러 개시제를 이용하여 후처리 반응을 진행한 후, 잔량 monomer를 제거하여 변색을 방지하는 연구도 있었다.¹¹ 하지만, 이는 공정의 추가와 이로 인한 폐수 증가 등으로 인하여 다른 방법으로 변색 문제와 WI 값 상승을 가져오는 연구를 진행하고자 하였다. 본 연구는 분산안정제 역할을 하는 colloidal silica의 입자 크기에 따른 변색 정도를 알아보기 위하여, WI (White index)와 Yellowing (b)에 대한 테스트를 중점적으로 진행하였으며, 그외 열분석을 통하여 열팽창성 미소구의 배율 등 물성 분석도 같이 진행 하였다.

Experimental

열팽창성 미소구의 제조는 colloidal silica (C.S.)를 포함한 수상과 monomer, hydrocarbon (iso-pentane), 개시제(AIBN, Azobisisobutyronitrile)와 가교제(BDDMA, 1,4-butanediol dimethacrylate)를 포함한 유상을 혼합하기 위하여 1,000 rpm, 10 min 동안, 고속 회전 시켜 현탁액(suspension)을 제조 후, 합성 반응기 내에서 16시간 반응과 수세 과정을 거쳐 건조 후 샘플을 취했다. 합성 반응기 내에서 반응시, 질소 치환 3 min, 2 kgf/cm²의 압력을 가하고 62°C에서 16시간 400 rpm으로 합성을 진행하였다. 이때 반응기의 임펠러 모양은 pitched blade turbine 형태를 사용하였다. C.S.는 입자 크기에 따라 4가지 제품에 대하여 실험을 진행 하였다. 본 실험에서는 (주)POC에서 제공 받은 colloidal silica (SiO₂, 30 ± 1%)를 입자 크기에 따라 SS-SOL 30E (15 nm), SS-SOL 30F (25 nm), SS-SOL 60 (65 nm), SS-SOL 100 (100 nm) 4종을 공급받아 열팽창성 미소구 샘플을 합성 하였다.

열팽창성 미소구의 열팽창 특성은 열팽창분석기(TA instrument, TMA Q400)를 사용하여 50°C에서 250°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열하면서 열팽창성 미소구의 팽창이 개시되는 온도(T_s , T_{start}), 최대 팽창에 도달된 때의 온도(T_m , T_{max}), 최대 팽창에 도달했을 때의 높이(D_{max})를 측정하였다. 합성한 미소구의 표면은 전자주사현미경(Seron, SEM AIS2300C)과 광학현미경(Nikon, E200LED)을 이용하여 촬영을 하였다. 또한, 합성한 열팽창성 미소구의 평균 입도는 입도분석기(Malvern, Mastersizer 2000S)를 이용하여 측정하였다. 합성한 열팽창성 미소구의 벽지면 위에 테스트 하기 위하여, 벽지용 PVC (Poly Vinyl Chloride)줄을 만들었고, 줄의 제조는 PVC (100 g, LG화학, LP170), 디옥틸프탈레이트(60 g, Sigma-Aldrich), 중질탄산칼슘(40 g Sigma-Aldrich), BZ810P-5 (1 g, Songwon)를 혼합하여 PVC 줄을 제조한 후 PVC 줄에 건조된 열팽창성 미소구 1 g을 추가로 첨가한 후 블렌드 하여 혼합물을 제조하였다. 이후 제조한 혼합물을 벽지위에 120 μ m 두께로 코팅하였다. 코팅 후 시편은 110°C에서 10초간 두어,

종이 위에 흐르지 않게 고착화 시켰다. 이후, 200°C에서 30, 40, 50초 상압하 조건에서 발포 공정을 진행하였고, 발포전과 발포후 두께를 측정 하여 팽창전과 팽창후의 두께를 나누어 팽창비를 계산하였다. 또한, PVC 줄 발포 시편을 색차계(Konica Minolta, CM-2500d)를 이용하여 Whiteness index (WI)값과 황변도(b)값을 측정하였다.

Results and Discussion

반응기내 투입량은 AN 60, MAN 15, MAA 25, monomer 총량 100을 기준으로 하여 hydrocarbon을 15, 개시제 1.0, 가교제 0.5, colloidal silica (C.S.) 20 중량을 계량 하였고, 2L 시험 반응기 부피의 60%로 총량을 계량하여 반응을 하였다. AN과 MAN, MAA 등 monomer를 비롯한 개시제, 가교제 등의 양과 샘플 제조 환경은 동일시 하였고, C.S.의 입자 크기에 따라 4가지 종류의 열팽창 미소구 결과를 비교하였다. Figure 1의 TMA curve와 같이, 입자 크기가 작았던 C.S.를 이용하여 만든 열팽창성 미소구의 D_{max} 가 입자가 큰 C.S.로 만들었던 것보다 높게 나타났고, 입자가 가장 큰 C.S.로 만들어진 열팽창성 미소구의 경우 T_s 가 5°C 이상 낮게 측정되었다.

Table 1. Recipe of the Thermally Expandable Microspheres (phm)

Materials	SS-SOL 30E	SS-SOL 30F	SS-SOL 60	SS-SOL 100
AN	60	60	60	60
MAN	15	15	15	15
MAA	25	25	25	25
Hydrocarbon	15	15	15	15
Initiator	1.0	1.0	1.0	1.0
Cross-linking Agent	0.5	0.5	0.5	0.5
Colloidal Silica	20	20	20	20
Water	300	300	300	300

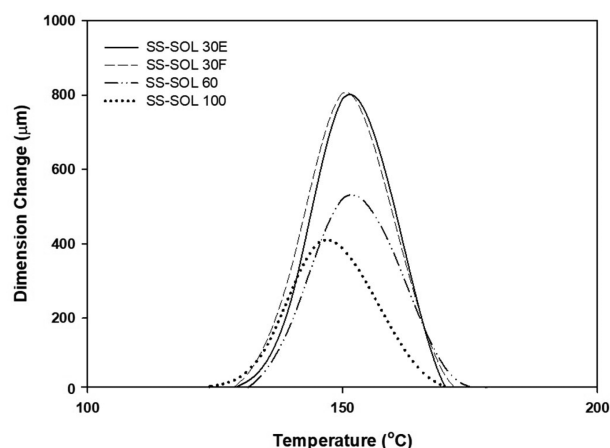


Figure 1. TMA curve for thermally expandable microspheres are made of various type of colloidal silica.

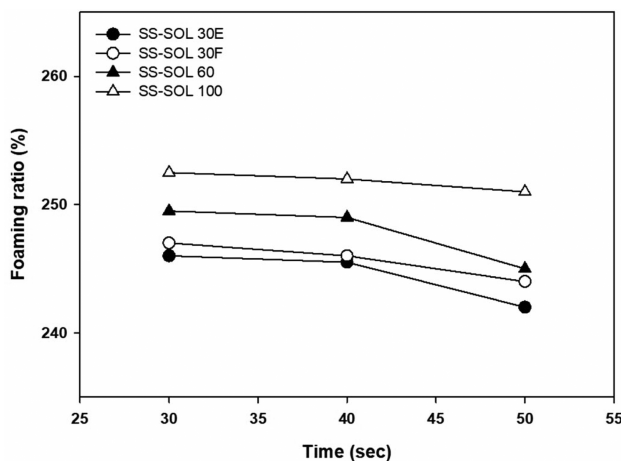
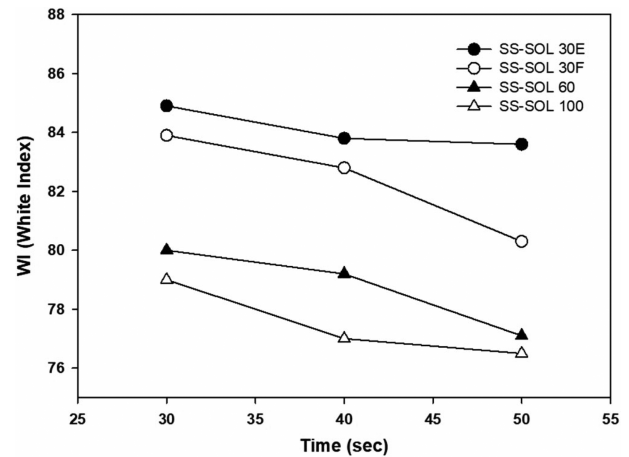
Table 2. Effect of Colloidal Silica on Properties of Thermally Expandable Microspheres Properties

Codes	SS-SOL 30E	SS-SOL 30F	SS-SOL 60	SS-SOL 100
T_g (°C)	128.5	128.9	131.1	123.4
T_m (°C)	149.3	148.8	151.3	146.7
D_{max} (μm)	805.2	809.3	547.6	412.5
입도 (μm)	21.33	25.21	25.59	61.70
Span	1.703	1.726	1.908	2.257

T_g 가 낮고, D_{max} 의 결과로 보아 열팽창성 미소구 내부의 탄화수소의 내부압이 외부의 열가소성 수지로 구성 되어있는 벽의 압력을 이겨내지 못해 이러한 결과 차이로 나타나는 것으로 보인다. Table 2에 각 샘플별 TMA 결과와 합성된 열팽창성 미소구의 입도와 span의 결과를 나타내었다. C.S.를 이용하여, 열팽창성 미소구를 제조시, 입자가 작았던 제품이 결과적으로 입도가 작은 열팽창성 미소구를 제조할 수 있었고, 균일한 분포값을 나타내는 span이 낮게 측정되어 상대적으로 입도 분포가 더욱 균일한 값을 얻을 수 있었다.

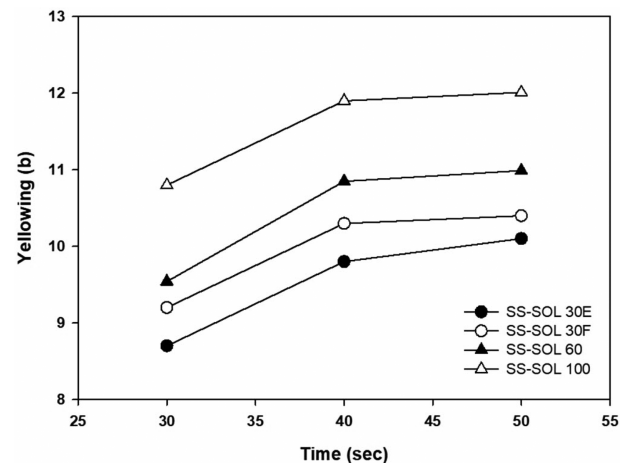
열팽창성 미소구의 벽지에 적용하기 위하여 PVC졸 50 g과 1 g의 열팽창성 미소구를 블렌드 한 후, 블렌드 된 PVC 졸을 벽지위에 고착화 시키기 위해 110°C에서 10초간 고착화 시킨후, 200°C 상압에서 30, 40, 50초 각 조건에서 발포를 하였다.

발포 배율은 발포 전과 후의 두께를 나누어 %로 나타내었다. 발포결과 입자가 가장 컸던, SS-SOL 100로 합성반응을 진행한 열팽창성 미소구의 발포배율이 가장 높았으며, 입자가 가장 작았던, SS-SOL 30E의 발포배율이 가장 낮았고, 열에 노출된 시간이 길수록 모든 샘플의 배율은 축소가 되었다. 이는 T_m 온도 보다 높은 온도에 노출시, 열팽창성 미소구 외곽의 수지가 연화 되면서 수축이 발생하는 것으로 보인다. 배율에

**Figure 2.** Effect of various colloidal silica on foaming ratio of thermally expandable microspheres.**Figure 3.** Effect of various colloidal silica on white index of thermally expandable microspheres.

있어서 입자가 가장 큰 C.S.와 입자가 가장 작은 C.S.를 적용하여 열팽창성 미소구의 배율을 보았을 때, 입자가 큰 C.S.가 유리하나 그 차이는 8% 이내의 차이를 보였다. TMA에서의 D_{max} 를 통한 발포 차이를 비교하였던 경우와 반대의 결과를 나타내었는데, 벽지 위에서 발포시킬 경우, 상압에서의 발포이고, TMA의 경우 0.01 N의 힘으로 probe가 샘플이 들어있는 팬을 누르고 있어 이에 의한 차이로 보인다.

벽지용 열팽창성 미소구를 산업에 적용시키기 위해서는 발포배율의 차이도 중요하지만 무엇보다, 발포후 변색 유무와 백색도가 가장 중요시 되기에 색차계를 이용하여, WI (White Index)와 Yellowing (b)값을 200°C 온도 에서, 30, 40, 50 초 환경으로 발포 샘플을 비교하였다. WI 값은 높을수록 백색에 가까운 것을 나타내고, b값은 낮을수록 황변이 진행 되지 않았음을 나타낸다. 색차계 확인 결과 WI값에 있어서, 입자가 15 nm로, 가장 작았던 C.S.로 열팽창성 미소구를 만들었던 샘플의 백색도가 가장 좋았고, 입자가 100 nm로 가장 컸었던

**Figure 4.** Effect of various colloidal silica on yellowing of thermally expandable microspheres.

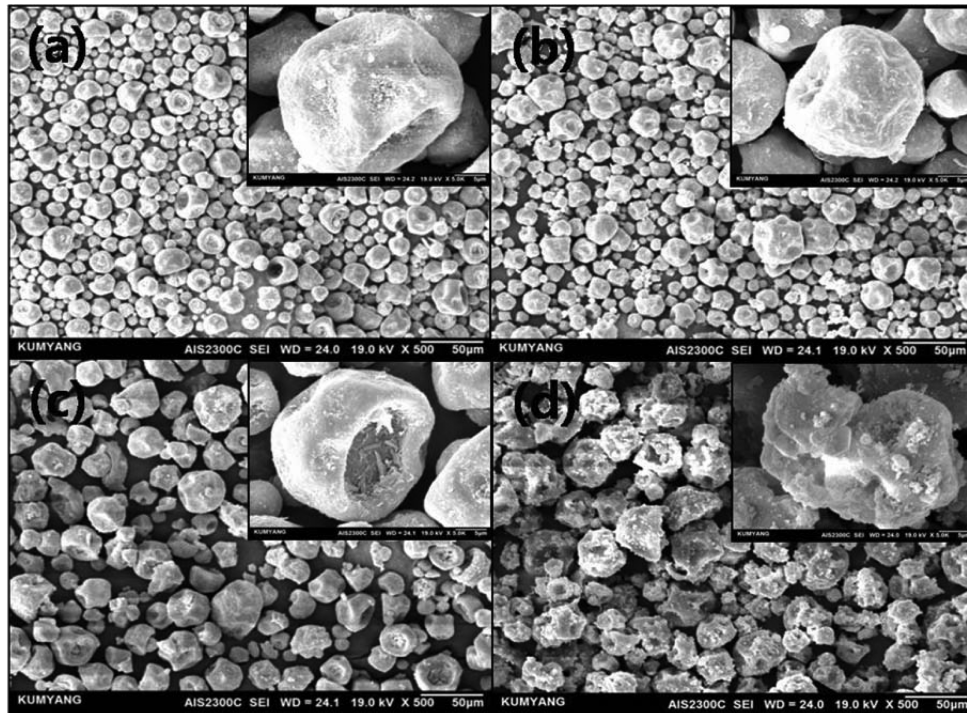


Figure 5. SEM images of the thermally expandable microspheres with various type of colloidal silica and (a) SS-SOL 30E, (b) SS-SOL 30F, (c) SS-SOL 60, and (d) SS-SOL 100.

C.S.로 열팽창성 미소구를 만들었던 샘플의 백색도가 가장 낮았다. 이는 WI와 b의 수치 뿐만 아니라, 육안으로도 확인 될 수 있을 정도로 변색에 있어서 크게 차이가 났다.

황변을 나타내는 b값의 결과를 보아도, 입자의 크기가 작았던 C.S.를 사용한 샘플의 b값이 가장 낮았다. 이는 고온에 노출됨에 따라, 노화로 인한 황변이 발생하나 입자가 작은 C.S.를 사용할수록 b 값이 낮았다.

또한, SEM 관찰을 통하여 열팽창성 미소구의 표면 분석을 실시하였다. 결과 Figure 5(a)의 경우 표면에 묻혀진 입자가 거

의 없었고, (d)의 경우 표면에 다소 거칠게 묻혀진 부분이 존재 하였다. 열팽창성 미소구의 일반적인 SEM 관찰시, (a)와 (b) 같은 표면 형상을 나타내나, (d)와 같은 표면은 입자가 큰 silica의 부분적 흡착으로 인한 것으로 확인하였고, 이로 인하여 비교적 고온인 200°C에서 노출시 변색 등의 문제가 발생한 것으로 보이며, 이를 확인 하기 위해 TGA 분석을 실시하였다. 대부분의 유기물은 600°C 내에서 분해가 되므로, 그 이상의 온도에서 견디는 물질을 silica라 가정하고, 상온에서 700°C까지, 20°C/min 속도로 승온 하여 테스트를 진행하였다.

가장 입자가 작았던 C.S.를 이용하여, 만들었던 열팽창성 미소구의 경우 무기물이 14 wt%가 남아있었고, C.S. 입자가 크면 클수록, 무기물의 함유량이 낮아지는 결과를 나타내었다. 이는 열팽창성 미소구 표면에 물리적 또는 화학적으로 결합해 있는 silica의 흡착된 양이 C.S. 입자가 클수록 줄어드는 것으로 보여진다.

Conclusions

다양한 용도로 사용되는 열팽창성 미소구를 벽지에 적용시키기 위하여 본 연구의 주요한 목적이었으며, 중요한 요소인 변색 및 백색도 향상을 위하여, 미소구 표면에 기존 보다 많은 wt%의 colloidal silica의 물리적, 화학적 흡착을 유도 하였고, 이를 위하여 colloidal silica의 입자별 크기에 따라 황변 및 백색도, 열적 특성과 배율 등을 연구 하였다. 특히, 크

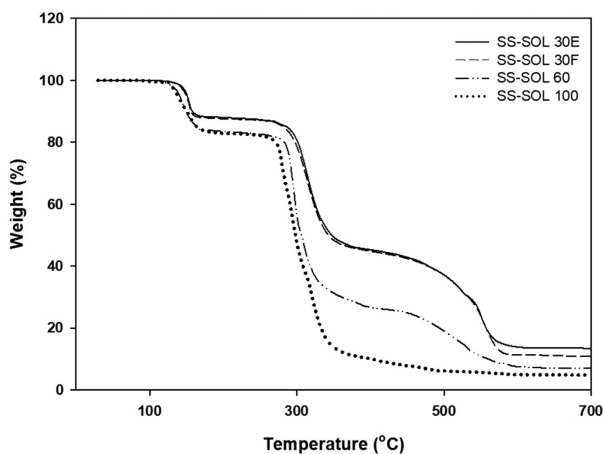


Figure 6. TGA curve of thermally expandable microspheres with various type of colloidal silica.

기가 작은 colloidal silica를 이용하여 열팽창성 미소구를 제조시 표면에 묻쳐진 형태가 보이지 않았고, 이는 silica가 표면에 uniform하게 흡착된 것으로 보인다. 또한, TGA 분석결과 입자가 작은 colloidal silica의 열팽창성 미소구가 많은 양의 무기물을 포함하고 있었고, 이는 그 내용을 뒷받침 한다. 결과적으로, 본 연구에 사용된 monomer와 합성 환경에서는 입자가 작은 colloidal silica를 이용할 때, 발포배울에서는 크게 차이가 없으면서 내황변성 및 백색도 향상에 크게 기여하는 것으로 볼 수 있고, 벽지용 열팽창성 미소구 적용에 적합할 것으로 보인다.

Acknowledgements

본 연구는 중소기업청의 월드클래스300프로젝트 R&D지원사업(S2433278)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

1. J. H. Kim and G. H. Kim, "Thermoplastic Ppolyurethane/Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber and TPU/Polybutadiene Rubber Blends for the Application of Footwear Outsole Materials", *Elastomer*, **48**, 195 (2013).
2. K. H. Seo, J. C. Lim, and H. S. Lim, "Effect of Ground Rubber on Mechanical Properties of EPDM Foam", *Elastomer*, **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", *Elastomer*, **36**, 52 (2001).
4. M. Jonsson, O. Nordi, A. L. Kron, and E. Malmström, "Thermally expandable microspheres with excellent expansion characteristics at high temperature", *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 384 (2010).
5. 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).
6. 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).
7. Y. L. J. Broughton, and P. Winfield, "Surface modification of thermally expandable microspheres for enhanced performance of disbondable adhesive", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **66**, 33 (2006).
8. J. H. Hwang, W. N. Kim, J. H. Jun, S. J. Kwak, S. S. Hwang, and S. M. Hong, "A Study on the Characteristics of the Adiabatically Expanded Polyolefin Structured Foams", *Polym. Korea*, **29**, 605 (2005).
9. A. H. Hemmasi, H. Khademi-Eslam, S. Pourabbasi, I. Ghasemi, and M. Talaiepour, "Cell Morphology and Physico-mechanical Properties of HDPE/EVA/RICE hull Hybrid Foamed Composites", *Bioresources*, **6**, 2291 (2011).
10. H. Zhang, G. M. Rizvi, and C. B. Park, "Development of an Extrusion System for Producing Fine-Celled HDPE/Wood-Fiber Composite Foams Using CO₂ as a Blowing Agent", *Adv. Polym. Technol.*, **23**, 263 (2004).
11. H. N. You, J. H. Kim, M. W. Kim, K. I. Kim, and H. D. Park, "A Study of Characteristics Variation of Thermally Expandable Microspheres in Post-polymerization Treatment by Various Initiators", *Elastomers and Composites*, **52**, 211 (2017).