

친환경 셀룰로오스 아세테이트 판재의 안경테 가공 공정별 물성 특성 연구

이해성¹, 이성준¹, 정상원¹, 김현철¹, 고영준², 박대진², 이세근^{1,*}

¹대구경북과학기술원 나노바이오연구부, 대구 711-873

²(재)한국안경산업지원센터 기획팀, 대구 702-814

투고일(2015년 2월 2일), 수정일(2015년 2월 26일), 게재확정일(2015년 3월 5일)

목적: 본 연구에서는 안경테 가공공정별 셀룰로오스 아세테이트(CA) 판재의 물성을 분석 함으로써 최종 완제품의 물성 최적화를 위해 가공조건과 CA판재 물성과의 상관관계를 조사하는 것을 연구목적으로 한다. **방법:** 안경테 가공공정별 CA 판재의 물성 변화를 확인하기 위해, 밴딩 공정, 바렐 공정 및 초음파 세척공정과 동일한 조건에서 제조된 판재의 물성이 평가되었다. 일련의 공정을 통해 제조된 판재의 물성은 광택도, 기계적 물성, 및 열적 특성을 통해 비교 분석되었다. **결과:** 바렐 공정을 거친 CA 판재의 경우, 경도 및 기계적 물성이 증가함을 확인하였으며, 반면, 굽힘 강도 및 충격강도의 감소를 보였다. 이는 공정을 거치면서 CA 판재가 brittle한 특성을 보임을 의미한다. 또한 열분석 결과, 가소제 분해 온도 영역에서, 약 3% 내외의 가소제 감량을 확인하였다. **결론:** 안경테 가공공정 중 바렐 공정이 CA 판재 물성에 급격한 영향을 미침을 확인하였고, 이는 가소제 총량의 감량에 기인한 현상으로 판단된다.

주제어: Cellulose acetate, 친환경 안경테, 가공공정, 기계적 물성, 열적 특성

서 론

우수한 광택 및 투명도, 색상 재현성으로 고부가가치 플라스틱 안경테 소재로 각광받고 있는 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate, CA)는 지구상의 가장 풍부한 천연 고분자물질인 셀룰로오스 유래 고분자이다. 또한, CA 안경테는 시장 점유율이 최근 5년 동안 꾸준한 성장세를 보이고 있으며 금속 안경테와 가소제를 사용한 고분자 안경테의 피부 부작용이 보고되고 있어 인체 친화성 소재를 사용한 CA 안경테에 대한 관심이 증대되고 있는 실정이다.^[1-6]

이에 본 연구진은 CA의 용융압출을 위해 환경호르몬으로 규정된 프탈레이트계 가소제를 대체하고 물성보완을 위해 2차가소제를 도입한 연구를 진행한 바 있다. 먼저 프탈레이트계 가소제를 대체하기 위해 발연현상이 없고 우수한 가소화 특성을 보이는 인체친화성 고분자인 폴리 에틸렌글리콜(PEG)를 도입하였으며, 2차 가소제로 Triacetin을 사용하여 상용성 증진 및 안정한 열적특성이 부여된 CA/PEG/triacetin 조성물을 개발하였다. 또한 상기 조성물의 용융압출을 통해 제조된 판재는 해외에서 시판중인 안경테용 판재와 동등 이상 수준의 열적특성 및 물성을

가짐을 확인하여 안경테 용도로써 적합한 것으로 확인하였다.^[7-8]

CA 판재의 안경테 가공 공정은 렌즈가 장착되는 프레임 기준하였을 때 재단, 코패드 부착, CNC 가공, 브릿지 밴딩, 프론트 장식 삽입, 바렐연마 및 초음파 세척 등의 7단계의 공정으로 진행된다. 안경테 가공 공정 중, 입체적인 형태를 부여하기 위해 가열상태에서 밴딩을 실시하는 브릿지 밴딩 공정과 표면의 연마를 통해 표면 광택성 증대 및 표면을 매끄럽게 하기위한 바렐 공정, 그리고 이물질의 제거를 위한 초음파 세척 공정의 경우, 가혹한 공정 환경으로 인해, 판재의 최종물성에 영향을 미치며, 목표로 하는 완제품의 물성을 예측하는데 어려움을 제공한다.^[9]

이에 본 연구에서는 CA 판재를 안경테용 가공 공정조건과 동일하게 각 공정별로 가공하고, 각 공정별 판재의 다양한 열적특성 및 기계적 물성을 추적 조사하여 공정 단계별 물성 변화를 분석하고자 한다. 또한 초기 판재 물성과 가공 완제품의 물성간의 상관관계를 확인함으로써, 최종 완제품의 물성을 최적화하는데 용이한 자료로 활용하고자 한다.

*Corresponding author: Se-Guen Lee, TEL: +82-53-785-2520, E-mail: sklee@dgist.ac.kr

대상 및 방법

1. 대상

1) 시약

CA는 Eastman社(Mw 50,000, DS=2.5)의 것을 사용하였으며 가소제로 사용된 PEG는 영창케미칼의 Mw 600을, triacetin은 대신합성의 것을 각각 사용하였다. 레진과 가소제의 조성비는 셀룰로오스에 PEG와 triacetin을 각각 15 phr씩 첨가하여 (주)우성케미칼에서 이축압출기를 이용하여 펠릿을 제조 후 (주)아진기계에서 판재 형태로 압출하여 안경테용 판재를 제조하였다.

2. 방법

1) 안경테 가공공정별 환경조건

안경테 가공공정 중 열이나 수세에 의한 물성변화를 야기할 수 있는 공정은 벤딩, 바렐, 초음파세척 공정이며 벤딩 공정은 고온 챔버(랩하우스, HFC-PO-91)내에서 120°C, 30초간 가열하였으며 표면 연마를 위한 바렐 공정은 (NAGAI, Barrel Machine) 1차 18시간, 2차 30시간, 3차 30시간, 총 78시간 연마 가공하였으며 특별한 가열조건은 없으나 마찰에 의한 열이 발생하며 가공 종료 시 약 40~50°C의 열이 발생하였다. 초음파 세척공정은(대영전기, G14865) 수조에 물을 투입 후 30°C, 2시간 동안 1200 Hz의 초음파를 부여하였다. 가공공정의 외부 환경 요인은 공정이 진행되면서 누적되기 때문에 미처리, 벤딩, 벤딩→바렐, 벤딩→바렐→초음파공정을 진행한 시편을 각각 10개씩 준비하였다.

2) 안경테용 판재의 가공공정별 표면특성 분석

안경테용 판재의 가공 공정별 표면을 분석하기 위해 표면 광택도와 경도를 측정하였다. 표면 광택도는 광택도계(유유계기, ETB268-F2)를 이용하여 측정하였으며 중~고 광택용 65°값을 5회 측정 후 평균값을 구하였다. 표면경도는 ASTM D2240 D(Shore D)타입에 의거하여 측정하였으며 측정시작 후 표면 경도가 감소되지 않는 측정값 5회 측정 후 평균값을 구하였다.

3) 기계적 물성 측정: 인장강도, 신도, 인장 탄성율, 굽힘강도, 충격강도 분석

안경테용 판재의 가공 공정에 따른 기계적인 물성을 측정하기 위하여 물성 평가용 시편을 제작하였다. 인장강도 측정용 시편은 ASTM D638 타입1에 의거하여 제작하였으며 가로 19 mm, 세로 115 mm, 두께 3.2 mm이며 물성 측정용 부분의 길이는 50 mm, 폭 6 mm의 아령형 시편으로 가공하여 사용하였다. 굽힘강도는 ASTM D790 타입 1

에 의거하여 제작 하였으며 길이는 127 mm, 폭 12.7 mm, 두께 3.2 mm의 막대형 시편으로 가공하여 사용하였다. 충격강도 측정용 시편은 ASTM D256 타입 A에 의거하여 제작하였으며 길이는 64 mm, 폭 12.7 mm, 두께 3.2 mm의 막대형 시편으로 가공하였으며 시편의 중심에서 45°, 깊이 2.5 mm의 노치를 가공하여 사용하였다. 제작된 시편의 기계적인 물성을 측정하기 위하여 Universal Test Machine, Inatron社의 1173 series를 사용하였다. 온도 20°C, 습도 55%, 하중 1kN의 load cell을 이용하여 cross-speed 50 mm/min의 속도로 측정하였다.

4) 안경테용 판재의 가공공정별 열적특성 분석

안경테용 판재의 가공 공정에 따른 열적특성의 변화를 확인하기 위하여 열중량분석(TGA, TA SDT Q600)을 실시하였다. 질소분위기에서 30°C에서 600°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열하여 가열감량곡선을 확인 하였다. 안경테용 판재의 유변학적 거동 분석을 통해 온도에 의한 고분자 체인의 유동성을 고찰하고자 하였다. Rheometer (Physica, MCR 301)를 사용하여, Frequency는 1 Hz, Amplitude gamma는 0.1%로 고정하고 온도범위는 30°C에서 250°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열하면서 유변학적 분석을 실시하였다. Rheometer 분석을 위한 시편은 가로 10 mm, 세로 20 mm, 두께 1 mm의 시편이 필요하며 시편의 크기를 규격화 하기위해 시편규격의 분석용 몰더를 제작하여 사출제조 하였다. 시편제작은 각 가공공정별 안경테용 판재를 분쇄 후 Mini molder (Bau-Tech Ba-915A)를 이용하여 230°C에서 5분간 가열 후 몰더에 주입하여 제조하였다.

결과 및 고찰

1. 안경테용 판재의 가공공정별 표면특성 분석

안경테 가공공정별 CA 판재의 표면 특성 변화를 알아 보기 위해 표면 SEM 이미지 및 광택도 변화를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. SEM 이미지 관측결과 미처리 시편과 벤딩 공정단계를 거친 시편의 모서리부분이 날카로우며 벤딩 시편의 표면에서 열처리에 의한 데미지로 인해 미세한 크랙이 발생하였으나 바렐 공정단계를 거친 후 표면 및 모서리부분이 매끄럽고 평활한 특성을 나타낸다. 이는 바렐 공정 중 지속적으로 발생하는 판재간의 마찰에도 안정적인 표면 특성이 유지됨을 확인 할 수 있다.

판재 광택도의 경우에는, 미처리 시편과 벤딩 공정단계를 거친 시편의 광택도는 약 76~77% 내외이며 바렐 공정을 거친 시편의 경우 표면광택도가 95%로 크게 증가하였다. 이는 CA 소재의 고유특성으로 단순한 연마공정을 통해 우수한 광택 특성을 보임을 나타낸다.

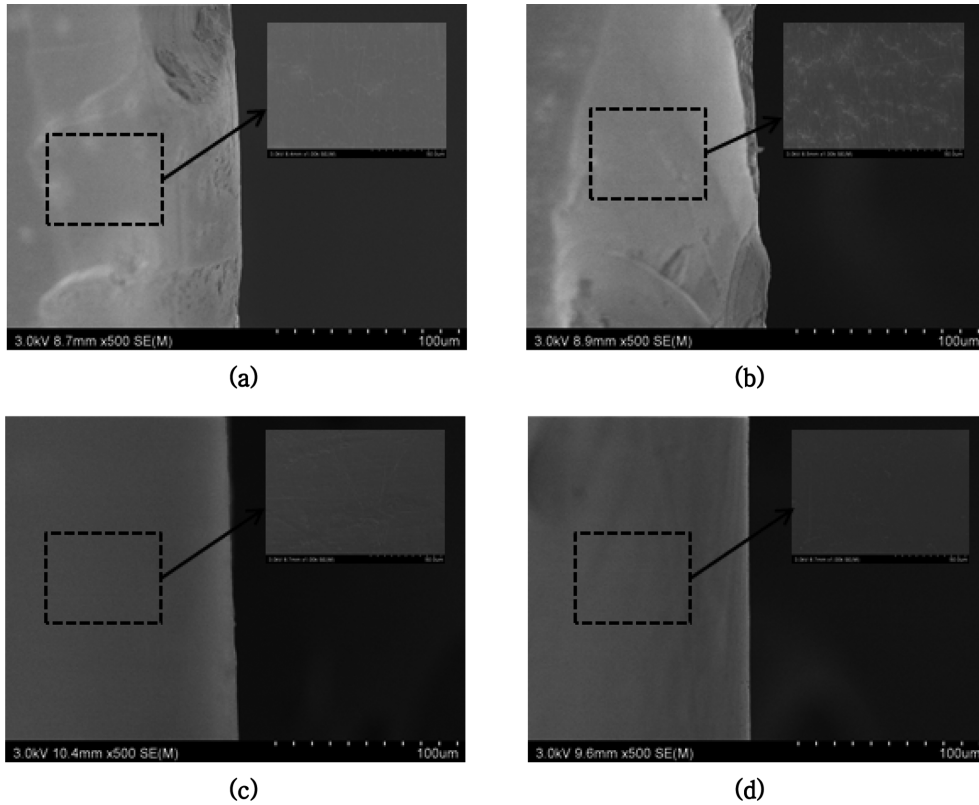


Fig. 1. SEM image of CA/PEG/triacetine sheet with different processing conditions: a, untreated, b, bending, c, barrel, d, ultrasonic.

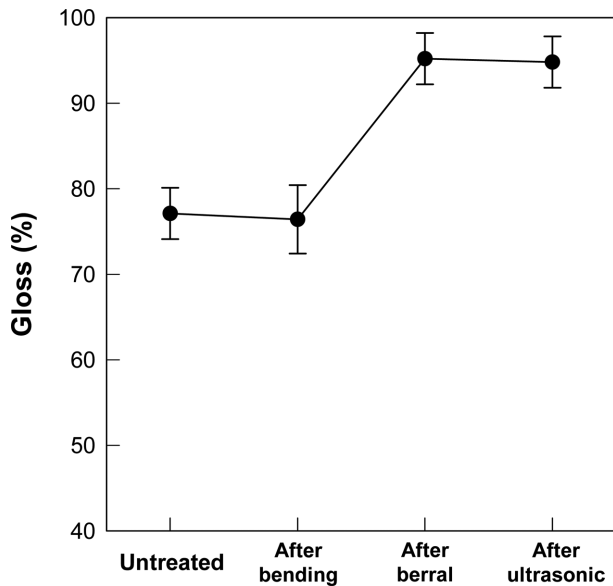


Fig. 2. Gloss of CA/PEG/triacetine sheet with different processing conditions.

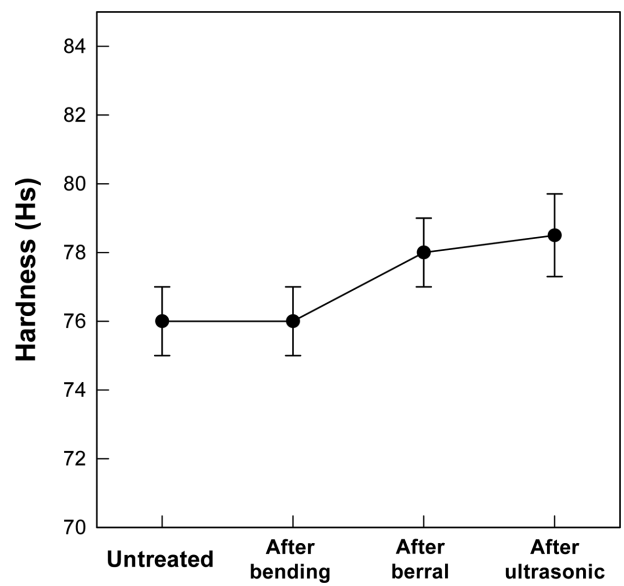


Fig. 3. Hardness of CA/PEG/triacetine sheet with different processing conditions.

일반적으로 복합 소재의 경우 가소제의 양과 표면경도는 반비례 하는 것으로 알려져 있다. 가공 공정 중 가소제의 이탈현상이 발생하였을 경우 표면경도에 영향을 미칠 수 있으며, 각 공정별 표면경도를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 미처리 시편과 벤딩 공정단계를 거친 시편의 표면

경도는 약 76내외이며 바렐 공정을 거친 시편의 경우 표면경도가 78로 증가하였음을 확인 하였다. 이는 바렐 공정단계에서 긴 시간동안 마찰에 의한 열의 발생 및 이로 인해 유도된 관재표면으로의 미소한 양의 가소제 마이그레이션으로 전체 가소제량의 변화에 기인한 현상으로 예

측된다.

2. 안경테용 판재의 가공공정별 기계적 물성 분석

Fig. 4(A, B)는 안경테 가공공정에 따른 CA/PEG/triacetate 시편의 기계적 물성 변화를 나타내었다. 가공공정이 진행됨에 따라 인장강도, 인장 탄성율 등의 기계적 강도가 증가하는 경향을 보이며, 특히 바렐 공정을 진행하였을 때 인장강도는 578 kgf/cm²에서 623 kgf/cm²로 약 8% 증가하고, 인장탄성율을 또한 8731 kgf/cm²에서 13773 kgf/mm²로 급격하게 증가하는 결과를 보였다. 반면, 신도의 경우 23%에서 18%로 감소되는 경향을 보이는데 이는 가공 공정을 거치면서 판재의 특성이 brittle해 짐을 나타낸다. 현재 시판되고 있는 프탈레이트계 가소제를 사용한 안경테용 CA판재 완제품의 인장강도는 500~520 kgf/cm²이며 전체 공정에서 CA/PEG/triacetate 안경테용 판재의 인장강도가 우수함을 확인 하였다.

공정별 판재의 응력-변형도 곡선을 비교하였을 때(Fig.

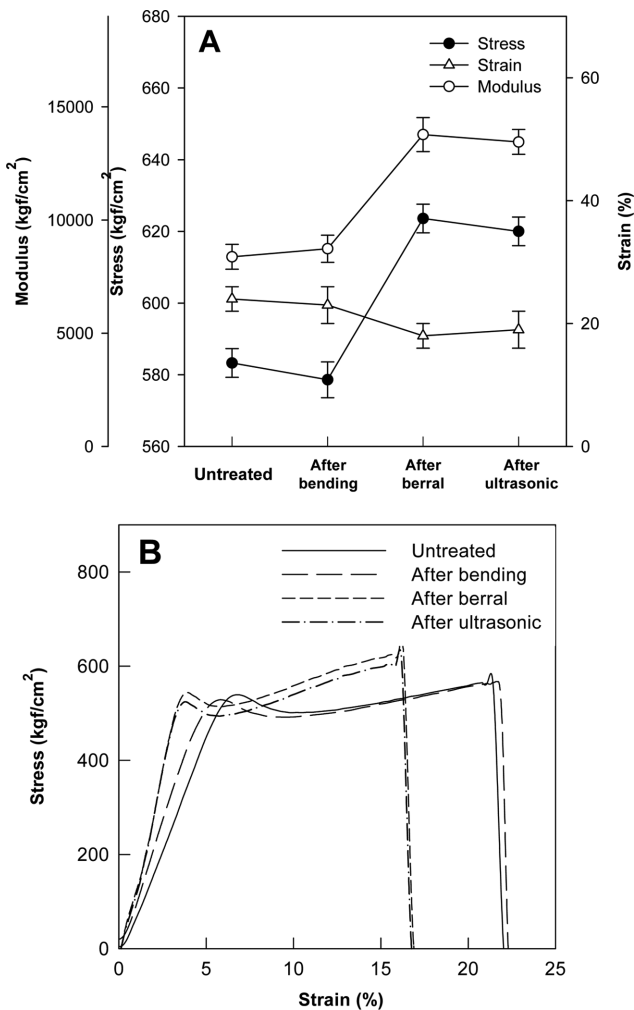


Fig. 4. Mechanical properties of CA/PEG/triacetate sheet with different processing conditions.

4B), 응력-변형도 선도의 밀면적인 판재의 인성(Toughness) 또한 바렐 공정을 거치면서 다소 감소하는 경향을 보인다. 인성은 재료의 강인성 정도, 질기고 세며, 충격 파괴를 일으키기 어려움을 판단하는 척도로써, 바렐 공정을 기준으로 판재의 물성이 큰 폭으로 변화됨을 나타낸다. 마찬가지로, 굽힘강도(Fig. 5A)와 충격강도(Fig. 5B) 또한 바렐 공정 이후 감소되는 경향을 보인다. 상기의 결과를 토대로 판단하건데, 열처리 공정과 수분산 상태에서의 초음파 세척공정은 판재의 물성변화에 거의 영향을 미치지 않으며, 바렐 공정 중 진행되는 판재-판재, 판재-연마목재 펠릿간의 장시간 지속적인 마찰로 발생하는 판재 내부열에 의한 고분자체인 재결정화 및 가소제의 마이그레이션에 기인한 전체 가소제량의 변화로 인해 기계적 물성의 변화에

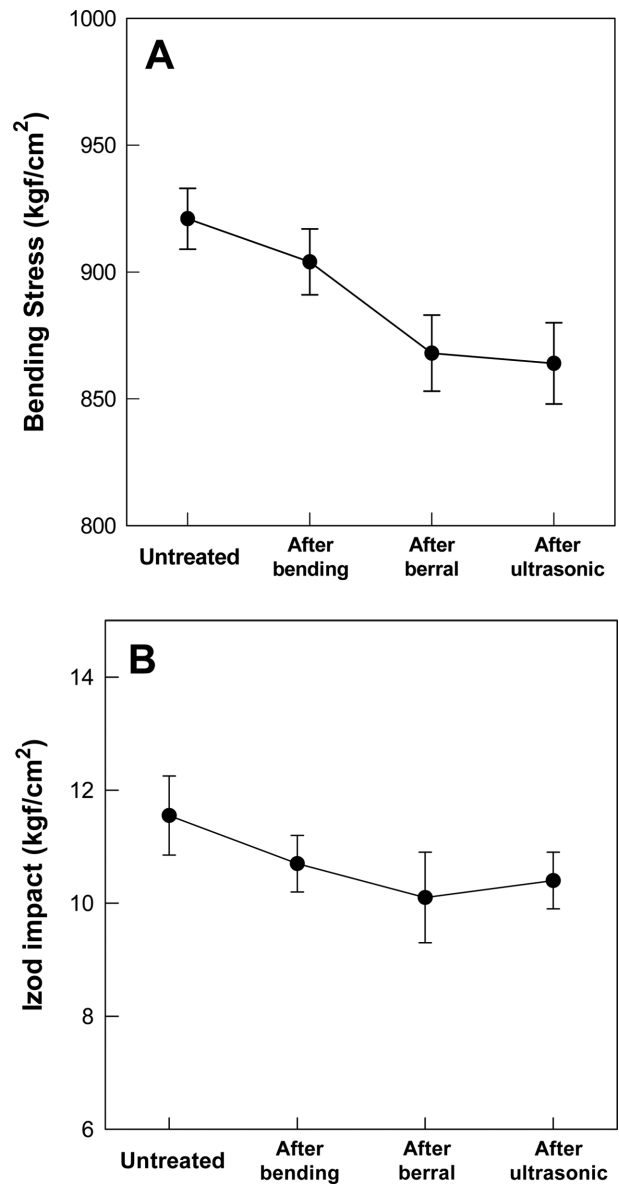


Fig. 5. Bending stress and izod impact of CA/PEG/triacetate sheet with different processing conditions.

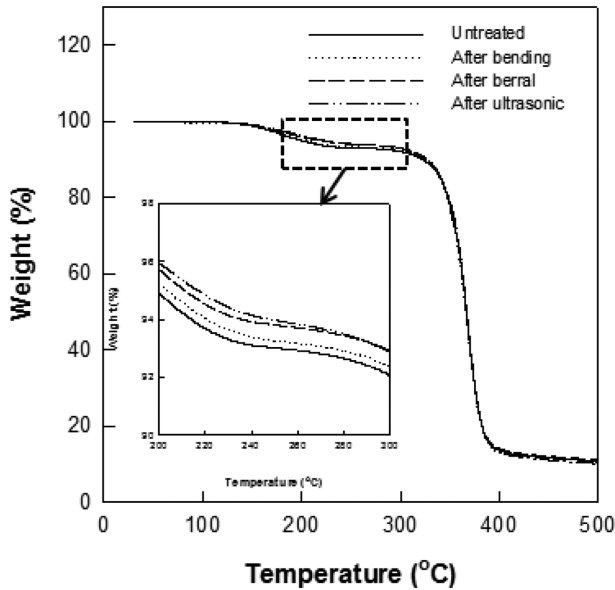


Fig. 6. TGA thermograms of CA/PEG/triacetine sheet with different processing conditions.

영향을 미친 것으로 예상된다.

3. 안경테용 판재의 가공공정별 열적특성 분석

안경테 가공공정에 따른 가소제의 감량 정도를 알아보기 위하여 열중량 분석을 실시하였다(Fig. 6). 각 공정별 시편 모두 유사한 감량거동을 보이며, 155°C를 분해 시작점으로 열분해가 시작되어 2단계 감량이 진행되며, 400°C에서 열분해가 종료됨을 확인 할 수 있다. 1st step의 경우, 가소제의 열분해 거동을 나타내며, 2nd step의 경우 CA의 열분해로 판단된다. 가소제인 PEG와 triacetine의 분해온도인 230~300°C 구간에서 전체적으로 미처리, 벤딩 시편보다 바렐, 초음파 시편의 감량이 약 3%가량 적은 것으로 확인 되었다. 여기서 CA 판재 제조를 위한 조성물 펠릿의 용융 압출 시 공정온도는 230°C이며, 판재 압출 시 감량되는 가소제의 양을 고려하였을 때, 가소제 3 wt% 정도의 감량으로도 판재의 물성 변화에 CA 판재의 기계적 물성과 열적 특성에 영향을 주는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 온도에 따른 각 가공공정별 CA/PEG/triacetin 시편의 $\tan \delta$ (damping factor) 변화를 나타낸 그래프이다. $\tan \delta$ 는 저장탄성계수(G')와 손실탄성계수(G'')간 비의 합수로 $\tan \delta$ 의 최고점으로 유리전이온도를 측정해 낼 수 있다. 유리전이온도는 유리전이를 일으키는 온도로 열에 의해 고분자의 무정형영역에서 변화가 시작되는 온도를 의미하며, 고분자의 열적 특성을 나타내는 중요한 인자이다. 일반적으로 가소제의 양과 반비례 관계를 가지며, 벤딩 공정에서의 유리전이온도는 140°C 내외이며 바렐 공정 및 초음파세척 공정을 거친 시편의 유리전이온도는 150°C 내

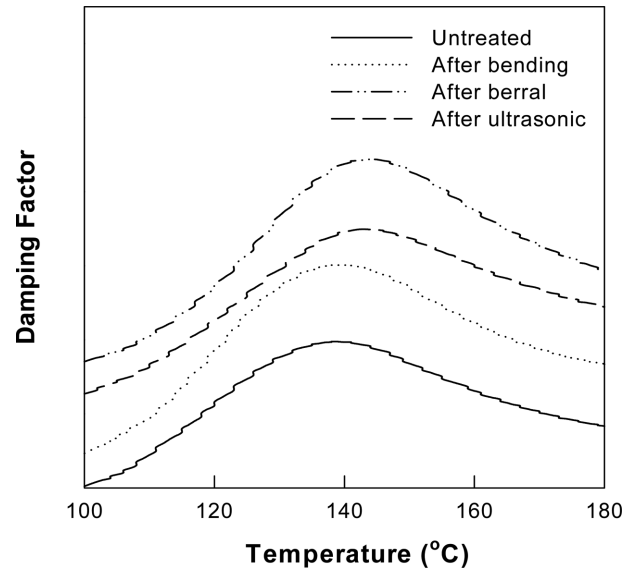


Fig. 7. Damping factor ($\tan \delta$) of CA/PEG/triacetine sheet with different processing conditions.

외로 약 10°C가량 증가한 것으로 확인 하였다. 이는 상기의 결과와 마찬가지로, 바렐 공정을 거치면서 가소제의 이탈이 가속화되고 이로 인해 CA 판재의 가소제 총량의 변화에 기인한 현상으로 판단된다.

결 론

본 연구는 CA 판재를 안경테용 가공 공정조건과 동일하게 각 공정별로 가공하고, 각 공정별 판재의 다양한 열적특성 및 기계적 물성을 추적 조사하여 공정 단계별 물성 변화를 분석하였으며 초기 판재 물성과 가공 완제품의 물성간의 상관관계를 확인하였다.

가공 공정별 표면 광택도 분석 결과, 미처리 시편과 벤딩 공정단계를 거친 시편의 광택도는 약 76~77%내외이며 바렐 공정을 거친 시편의 경우 표면광택도가 95%로 크게 증가하였다. 표면 경도는 미처리 및 벤딩 공정단계를 거친 시편은 약 76내외이며 바렐 공정을 거친 시편의 경우 표면경도가 78로 증가하였음을 확인 하였다.

기계적 물성시험 결과 가공공정이 진행됨에 따라 인장강도, 인장 탄성을 등의 기계적 강도가 증가하는 경향을 보이며, 특히 바렐 공정을 진행하였을 때 인장강도는 578 kgf/cm²에서 623 kgf/cm²로 약 8% 증가하고, 인장탄성을 또한 8,731 kgf/cm²에서 13,773 kgf/mm²로 증가하는 결과를 보였다. 신도의 경우 23%에서 18%로 감소한 것으로 보아 가소제의 이탈에 의해 시편이 brittle해졌음을 확인 할 수 있다. 굽힘강도와 충격강도 또한 바렐 공정에서

감소하며, 바렐 공정에서 감소폭이 큰 경향을 보였다. 열처리 공정과 수분산 상태에서의 초음파 세척공정은 판재의 물성변화에 거의 영향을 미치지 않으며, 바렐 공정 중 진행되는 판재-판재, 판재-연마목재 펠릿간의 장시간 지속적인 마찰로 발생하는 판재 내부열에 의한 고분자체인의 재결정화 및 가소제의 마이그레이션에 기인한 전체 가소제량의 변화로 인해 기계적 물성의 변화에 영향을 미친 것으로 예상된다.

열적특성평가 결과 가소제인 PEG와 triacetin의 분해온도인 230~300°C 구간에서 전체적으로 미처리, 벤딩 시편보다 바렐, 초음파 시편의 감량이 약 3 wt%가량 적은 것으로 확인 되었으며 유리전이온도 또한 바렐 공정에서 10°C가량 증가한 것으로 확인하였다.

상기의 결과에서, 바렐 공정을 거치면서 가소제 총량이 약 3 wt% 감소하며 이로 인해 CA 판재의 물성 및 열적특성이 급격하게 변화하는 것을 확인 할 수 있었다. 추후 바렐공정의 조건에 따른 가소제의 감량에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 대구경북과학기술원의 기관고유사업(과제번호 15-NB-02) 및 지식경제부 산업원천기술개발사업(과제번호: 10037346)으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

[1] Rustemeyer P. Cellulose Acetate: Properties and Applica-

- tions, 1st Ed. Heidelberg: Willy-VCH, 2003;255-267.
- [2] Kang IS, Choi HJ, Lee SY, Lee TH, Ko YJ, Kim KH. Machinability Evaluation of Cellulose Acetate for Improving the Productivity and Surface Quality. *Korean J Vis Sci.* 2011;13(4):243-248.
- [3] Kang IS, Lee SY, Choi HJ, Lee TH, Choi SD. Machinability Evaluation and Cutting Condition Selection of Cellulose Acetate for Manufacturing of High-quality Spectacle Frames. *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers.* 2012;11(4):20-24.
- [4] Arthanareeswaran G, Thanikaivelan P, Srinivasn K, Mohan D, Rajendran M. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. *European Polymer Journal.* 2004;40(9):2153-2159.
- [5] Szmel G, Domjn A, Klbert S, Puknszky B. Molecular structure and properties of cellulose acetate chemically modified with caprolactone. *European Polymer Journal.* 2008;44(2):357-365.
- [6] Scandola M, Ceccorulli G. Viscoelastic properties of cellulose derivatives: I Cellulose acetate. *Polymer.* 1985;26(13):1953-1957.
- [7] Lee HS, Lee SJ, Jung SW, Kim HC, Kim EJ, Lee SG et al. Preparation and Characterization of Cellulose Acetate/Poly Ethylene Glycol Blend Having High Melt Processibility. *J Korean Ophthalmic Opt Soc.* 2012;17(1):1-10.
- [8] Seo YM, Lee H, Lee SJ, Jung SW, Kim HC, Kim EJ, Go YJ et al. Study on the Eco-friendly Frame Sheet with Improved Glasses Temple's Insertion-processibility by Blending Plasticizer of High Specific Heat. *J Korean Ophthalmic Opt Soc.* 2013;18(1):11-17.
- [9] KTC Trade Commission. Glass Industry Competitiveness, 2003. http://www.ktc.go.kr/db/cl/kdc_ReportPart_view.jsp?seq=90&sn=1, (14 January 2015).

Influence of a Glasses Frame Processing on the Properties of Eco-friendly Cellulose Acetate Sheet

Hae Sung Lee¹, Sung Jun Lee¹, Sang Won Jung¹, Hyun-Chul Kim¹, Young Jun Go²,
Dae Jin Park², and Se Guen Lee^{1,*}

¹Division of Nano-Bio Technology, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology, Daegu 711-873, Korea

²Business Planning Team, Korea Optical Industry Support Center, Daegu 702-814, Korea

(Received February 2, 2015; Revised February 26, 2015; Accepted March 5, 2015)

Purpose: For optimizing properties of final glasses frame, the aim of this study is to examine the correlation of processing conditions and properties of cellulose acetate (CA) sheets through the investigation of properties of CA sheets prepared under processing steps. **Methods:** The properties of CA sheets were investigated in terms of different glasses frame processing conditions, bending process, barrel process, and ultrasonic cleaning process. CA sheets prepared through the sequential processing were examined by various analysis: gloss, mechanical properties, thermal properties. **Results:** After barrel process, hardness and tensile strength of CA sheet were increased. However, bending strength and impact strength were decreased. It is suggested the CA sheet had became rather stiff state (brittle). Also, in degradation temperature region of plasticizer, about 3% of reduction in plasticizer weight was confirmed upon TGA analysis. **Conclusions:** Glasses frame process, especially in the barrel process have a profound influence on the properties of CA sheet owing to reduction of total amount of plasticizer.

Key words: Cellulose acetate, Eco-friendly glasses frame, Processing, Mechanical properties, Melt properties