

Thermoplastic Olefin (TPO)

辛 春 桓
閔 丙 權

1. 서 론

플라스틱이 소재로서 개발된 이래 경량성, 내부 식성, 기계적 강도 및 성형가공성 등의 우수한 물성을 바탕으로 급속히 발전하여 산업 전반에 걸쳐 그 응용 범위를 넓혀가고 있다. 그러나 최근에는 플라스틱 제조기술의 진보와 공업적인 요구 물성의 다양화와 함께 고물성을 요구함에 따라 기존의 범용 플라스틱으로서는 제품의 고급화 및 기능성을 만족시킬 수 없게 되었다.

그로인해 공업적인 요구 물성을 갖는 고성능 플라스틱이 탄생하게 되었으며 그 대표적인 예로서 열가소성 엘라스토머(Thermoplastic elastomer : TPE)의 등장을 들 수 있다. 열가소성 엘라스토머는 기능성과 우수한 내열성 및 내약품성 등의 물성을 가질 뿐만 아니라 탄성을 겸비한 소재이기 때문에 기계적 강도 및 충격강도가 우수한 물성을 갖는 특수소재로서 각광을 받기 시작하였다.^{1,20,21)} 특히, 열가소성 엘라스토머는 열가소성 수지와 마찬가지로 가공할 수 있으며 그 성형 제품은 가황고무적인 탄성을 나타내는 소재의 총칭으로 가황고무와 유사한 유연성을 가지고 있으므로 연질 수지의 강성을 지닌 것까지 범위가 확대된다. 공업 소재로서 가장 많이 이용되고 있는 열가소성 엘라스토머는 연속상의 종류에 따라 올레핀계(TPO), 스틸렌계(TPS), 1, 2-폴리부타디엔(RB), 염비계

(재) 한국 신발 연구

(TPTV), 우레탄계(TPU), 폴리에스테르계(TPEE) 및 폴리아미드계(TPAE) 등으로 크게 나누고 있다.

이들 열가소성 엘라스토들 중 기계적 강도, 성형가공성 및 고충격 흡수성을 요구하는 공업적인 소재로서는 Thermoplastic olefin(TPO)이 가장 많이 사용되고 있다.

TPO는 범용 수지인 polypropylene(PP)에 impact modifier로서 ethylene-propylene(terpolymer) copolymer(EP(D)M)을 blending 하는 방법에 의해 2성분계 alloy를 만드는 것이 보통이며 때로는 소량의 PE를 첨가하여 3성분계를 형성하기도 한다.^{1, 3, 9, 16, 22)}

이러한 TPO는 미국의 Uniroyal사에서 개발하여 1972년 TPR이라는 상품명으로 시판된 것이 최초이며 그후 1974년경에는 DuPont, Exxon, Goodrich 등의 EPDM 제조회사들 및 Heralles, Allied Chemicals 등의 PP 제조회사들이 TPO 시장에 참여하였으나 1980년 이후부터는 원료제조회사들은 차차 생산을 중지하고 중소 compound 제조회사들이 기술제휴의 형식을 빌어 생산하고 있다.^{4, 6)} 이러한 TPO는 가황고무에 비해 가황공정이 필요치 않고, 성형가공시 성형 cycle이 짧아 생산성이 높고 scrape의 재생이 가능하다는 일반적인 TPE의 특징 이외에도 경량성, 내후성, 열적성질 등이 우수한 특징을 함께 가지고 있어 그 생산량이 급격히 상승하는 추세를 보이고 있다.

본 총설에서는 TPO에 대한 물성, 응용도 및 증

가추세에 관한 data를 제공함과 동시에 이론적 고찰에 입각한 TPO의 물성 증가방법 그리고 실험 data의 해석을 위주로 기술하고자 한다.

2. TPO의 물성, 응용도 및 증가 추세

TPO의 물성의 개괄적인 것은 앞절에서 밝힌 바와 같다. 본절에서는 다른 합성수지와와의 비교도표로서 그 우수성을 보이하고자 하며, 각 용도별 사용량 및 증가 추세에 관한 정보를 제공하고자 한다.^{2, 4, 6, 7)}

먼저 Fig. 1에 예시한 물성 비교에서 TPO가 가지는 물성의 위상을 살펴볼 수 있다.

고 무 적 성 질 ↑	가황고무	RIM우레탄
	연질 PVC	
	EVA	
	PE	
	TPO	PP
		ABS
		PS
SHORE	30 40 50 60	
경도 D		
ROCKWELL	90 110	
경도		
굴곡탄성율	1,000 3,000 5,000 10,000 15,000	

Fig. 1. 합성수지의 경도 비교

또한 TPO의 우수성을 살펴볼 수 있는 한 예로서 현재 일본에서 시판되고 있는 TPE들의 압축 영구변형과 경도 및 밀도의 비교를 아래 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 같은 TPO일지라도 blend type의 TPO가 가지는 물성이 더욱 우수하다는 것을 알 수 있으며

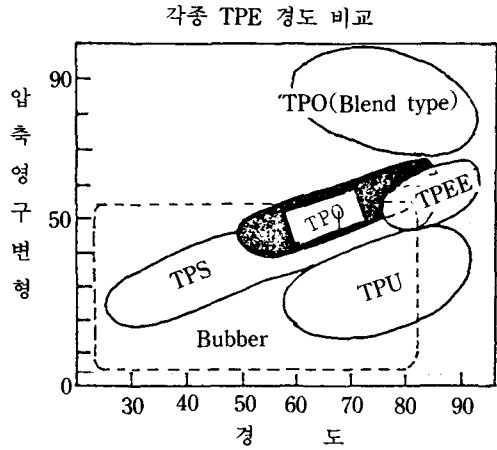


Fig. 2. 압축영구변형과 경도

Fig. 3에서 보는 바와 같이 경량성의 면에서도 다른 합성 수지보다 탁월한 성능을 가지고 있음을 알 수 있다.

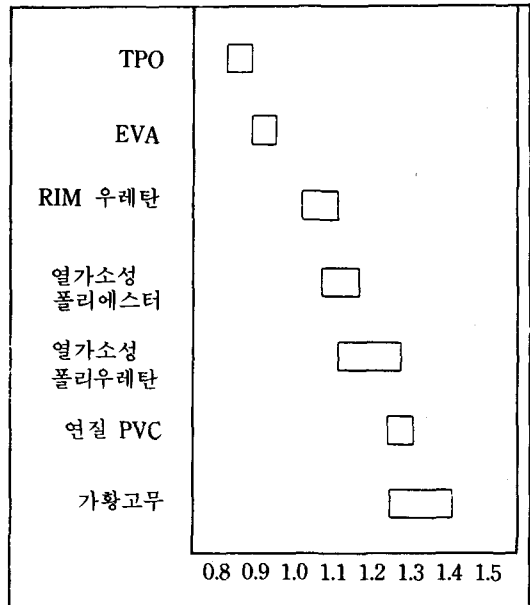


Fig. 3. 공업소재의 밀도의 비교(g/cm³)

그리고 TPE와 타 수지와와의 용도상 특징비교를 간단히 나타내면 아래와 같으며 이 비교 그림으로부터 종합적인 물성을 관찰할 수 있을 것으로 본다.

특수고무 (CR, EPDM)	범용고무 (SBR, NR)	열가소성 Polyurethane	TPO PVC	EMDP
가공비가 적어 경제적이다				
대형상품의 사출성형이 용이하다				
				압출이 용이하다
내열성이 우수하다				
내한성이 우수하다				
내산화성이 우수하다				
내후성, 내오존성이 우수하다				
		내수성이 우수하다		
경량화가 가능하다				
착색이 양하다				

Fig. 4. TPO와 타수지의 용도상 특징 비교

이상의 물성비교 Fig와 함께 아래의 TPO의 물성을 100으로 한 비교도표 역시 참고자료로서 TPO의 우수성을 알 수 있다.⁸⁾

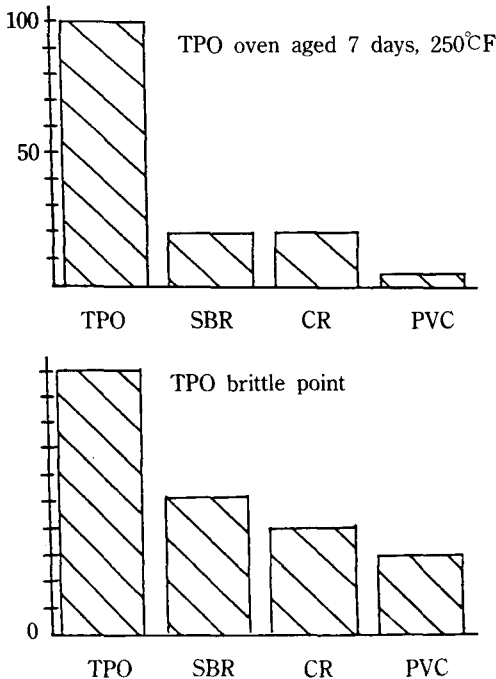


Fig. 5. TPO의 oven age와 brittle point의 비교

이러한 물성을 가진 TPO의 용도는 공업적인 면에서 다양하게 찾아볼 수 있지만 아래 도표에 나타난 용도 등이 대표적인 예라고 할 수 있다. 여기서 보면 5년동안의 전체 소비량은 23% 정도 증가하는 추세를 보이고, 전체적인 양으로 볼 때 자동차 및 공업적인 소재로서의 이용도가 60% 이상을 점유하고 있음을 알 수 있다.

Table 1. TPO의 용도에 따른 소비량(서유럽의 경우)

구분	용도	우주	자동차	전선	전기	건축	공업	기타	합계
		항공	차	케이블					
소비량	1987	1,075	39,650	21,980	2,517	2,000	50,402	26,876	144,500
	1992	1,304	50,695	25,890	4,605	2,205	57,984	35,339	178,022
구성비	1987	0.8	27.4	15.2	1.7	1.4	34.9	18.6	100
	1992	0.7	28.5	14.5	2.6	1.2	32.6	19.9	100

이상의 소비량 추세를 근거로 자동차 및 전기, 전선 케이블에 대한 세부적인 응용면을 살펴보면 아래와 같다.¹⁹⁾

Table 2. 자동차 공업에 대한 응용

EXTERIOR	INTERIOR	UNDER THE HOOD
Air dams	Instrument panel	Carburator air ducts
Body side molding	Panel lining	Heating air ducts
Body cladding	Speaker box	Conduit
Bumper end covers	Heater box	Grommets
Bumper end caps	Steering wheel	Hood seals
Sight shield	Steering column	Fire wall pads
Rocker panel covers	cover	Fender Liner pads
Bub strips	Scuff plates	
Stone Deflectors		
Wheel well molding		

Table 3. 전기 및 전선 케이블에 대한 응용

Booster cable
Hook-up cable
Auto primary wire
Flexible cord (UL-62)
Submersible pump cable
125 C Appliance wire (UL style 1722)

특히 자동차 공업에의 응용면 중에서도 자동차의 필수 부품인 범프에 대한 사용량이 가장 많다. 다음은 범프 소재로서의 TPO의 우수성을 알 수 있는 자료가 될 것이다.

Table 4. 범프 소재의 성능 비교

종 목	RIM	우레탄	TPO	변성 PP
충격성능 2.5 mph	○		○	○
5.0 mph	○		○	×
내한성	△		○	×
내후성	△		○	○
내열 노화성	×		○	○
내수성	×		○	○
경량성	△		○	○
도장성	○		△-○	△
성형성	○(RIM)		○(사출)	○(사출)

끝으로 다른 공업 소재와 비교하여 TPO의 연간 평균 신장율을 다음 Fig에 나타내 있다.

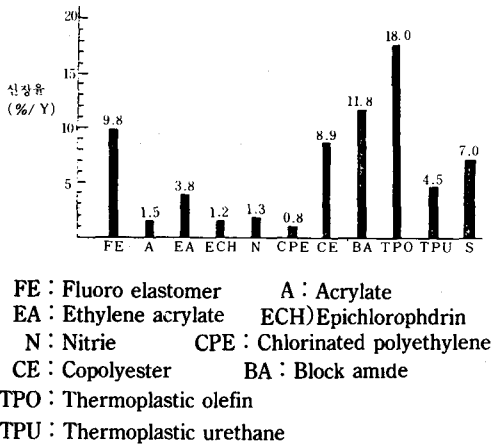


Fig. 6. TPO의 성장율 비교(1987~1992)

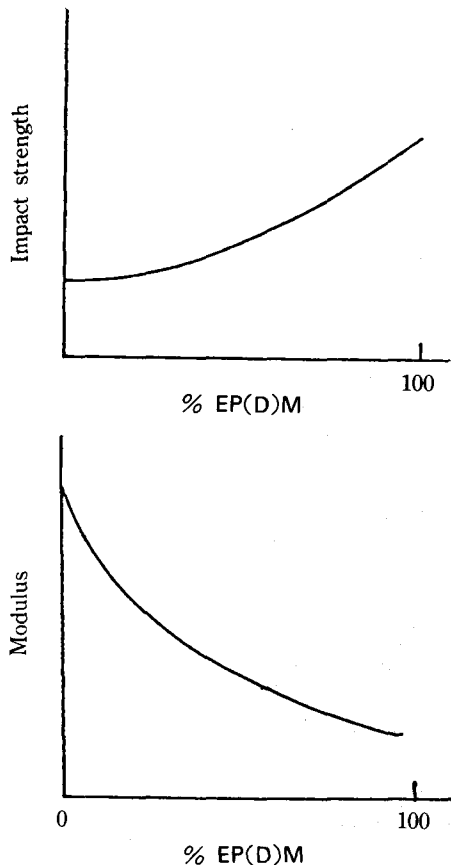
3. 고성능 TPO 제조의 이론적 고찰

TPO는 2성 분계인 경우, 결정성 영역인 연속상과 탄성 영역인 분산상으로 구분되어 있다. 일반적으로 연속상으로서 PP를 사용하고 EP(D)M을 분

산상으로 사용하여 부분가교 혹은 blend type으로 제조하고 있으며 공업적으로는 blend의 방법을 널리 사용하고 있다. blend는 2가지 또는 3가지 이상의 수지의 혼합물로 합성에 의하지 않고 혼련에 의해 만드는 방법이며 적은 투자로 물성을 개량한 고분자 소재를 개발할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 물성은 고분자 각각의 중간적인 물성을 갖는 경우와 전체적으로 물성이 떨어지는 경우 또는 고분자 각각이 갖는 물성보다 우수한 경우로 대별할 수 있으나 공업적으로는 첫째와 세번째 경우를 선택하고 있다.

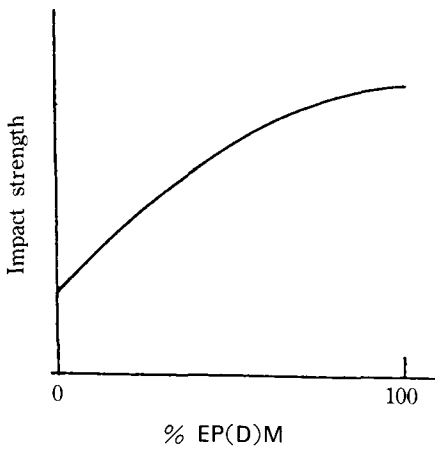
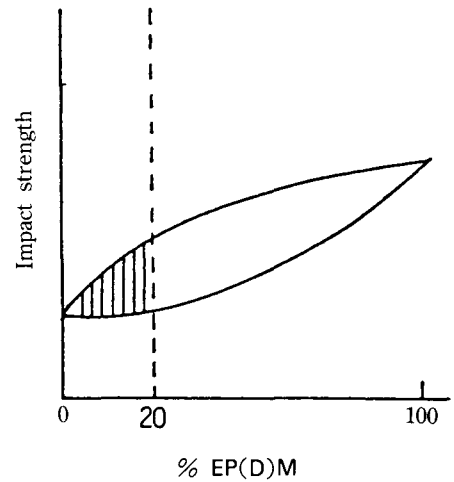
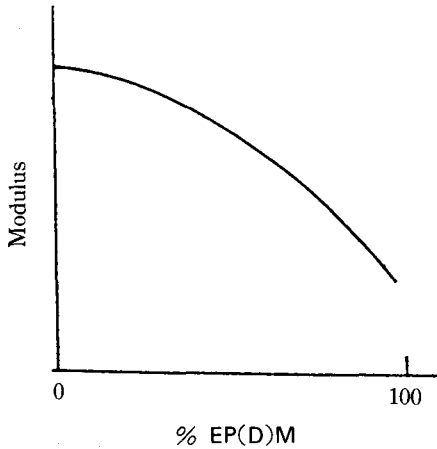
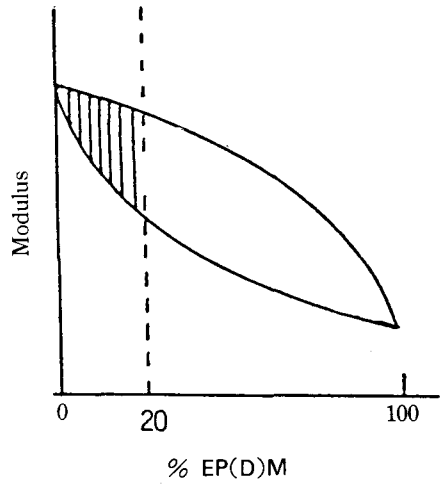
3.1 이론적 도출

Blend 방법에 의한 TPO를 제조한 시료의 일반적인 물성 중 modulus와 충격강도의 경향을 다음과 같이 간단히 표시할 수 있다.^{12, 13, 14)}



위의 Fig에 나타난 바와 같이 EP(D)M의 양이 적을 경우 기계적 강도는 급격히 감소하고 충격 강도는 그다지 증가하지 않는 경향을 보이고 있어 기계적 강도와 충격흡수성을 필요로 하는 공업소재로서는 그 물성이 다소 열악하기 때문에 많은 어려움을 내포하고 있다. 이러한 관점에서 충격 흡수성은 분산상인 EP(D)M과 연속상인 PP간의 계면 인력을 향상시킬 수 있는 방법의 개발이 TPO의 물성 향상에 기여할 것으로 판단할 수 있다.

그러므로 앞의 modulus 저하 정도와, 충격강도의 증가 정도를 아래와 같이 개선할 수 있는 방법을 강구해야 한다.



그러므로 적은 양의 EP(D)M으로 기계적 강도 및 충격강도를 증가시키는 경향을 볼 수 있다.

또한 충격의 흡수는 분산상과 연속상간의 계면 인력의 증가 정도에 따라 현저히 다른것이 보통이다. 이러한 계면 인력은 다음의 이론적인 관계로부터 도출할 수 있을 것이다.^{11,16} 즉 $\tau_D = \eta_D \dot{\gamma}_D$, $\tau_C = \eta_C \dot{\gamma}_C$ 의 상관 관계에서 분산상이 입자상으로 존재하고 있다면 $\eta_D \dot{\gamma}_D = \eta_C \dot{\gamma}_C$ 와 같은 형태의 도출이 가능하다. 여기서 τ , η , $\dot{\gamma}$ 는 각각 전단 응력, 점도, 전단 속도를 나타내며 하첨자 D와 C는 분산상과 연속상을 각각 표시한 것이다.

이상의 간단한 상관관계로부터 $\eta_D > \eta_C$ 의 조건

또한 이상과 같은 이론적인 추론으로 다음과 같은 개선 방향을 도출할 수 있다.

에서는 $\dot{\gamma}_b < \dot{\gamma}_c$ 이기 때문에 분산상의 입자크기는 작아지며 균일하게 분포될 수 있는 조건이 될 것이며 이와 반대의 경우 $\dot{\gamma}_b > \dot{\gamma}_c$ 가 되어 일종의 IPN과 같은 구조를 취하게 된다. 그러므로 계면 인력의 향상을 기대하기 위한 blend 방법 및 시료의 선택이 중요한 위치를 차지하게 된다. 일반적으로 TPO의 물성에 영향을 미치는 인자로서는 PP의 grade, EP(D)M의 중합방법(block 및 random), 및 EP(D)M의 E와 P의 조성 그리고 blend의 방법 등을 들 수 있으며, 그중 blend의 방법의 개선이 가장 중요한 위치를 차지하고 있다.

다음은 미국에서 생산하고 있는 TPO의 생산 업체별 제조방법을 나타낸 도표이다.^{19, 20, 21)}

Table 5 미국의 TPO 생산 업체별 제조방법

년 도	구 성 요 소	제 조 회 사
1973~1982	10~90% PP	Uniroyal (BP, PPI-TDR)
	90~10% 부분가고 EPDM	
1975	70~98% PP 2~30% 가교 EPDM	Exxon (Vistafix)
1978~1982	25~45% 결정성 폴리올레핀 75~55% 고무	Monsant (Santoprene)

3.2 PP/EPM의 Blend의 실험

PP에 충격 강화제로 탄성체인 EPM 혹은 EPDM을 blending 하는 2성분계 혹은 소량의 PE를 첨가한 3성분계 alloy를 만드는 형태로 제조하는 것이 보통이다. 여기서는 PP/EPM 2성분계 blend에 관한 modulus, 열적, 기계적 특성을 간단히 나타내고자 하며 blend를 전단 파쇄시켜 그 파단면을 관찰하여 연속상과 분산상의 상용성의 정도에 관한 물성을 고찰하여 앞절에서 나타낸 일반적인 TPO의 물성과 비교 자료로 제공하고자 한다.^{9, 10, 15, 17, 18)}

다음의 Fig. 7~9에서 보는 바와 같이 G' , G'' 및 $\tan \delta$ 를 w 의 함수로 나타내었을 경우 EPM은 가장 큰 저장 탄성계수, 가장 큰 손실 탄성계수 및 가장

낮은 손실 tangent를, EPM의 조성 증가와 더불어 G' , G'' 은 단조증가를, $\tan \delta$ 값은 단조 감소하고 있음으로 PP에 대한 탄성강화 효과가 있음을 잘 알 수 있다.

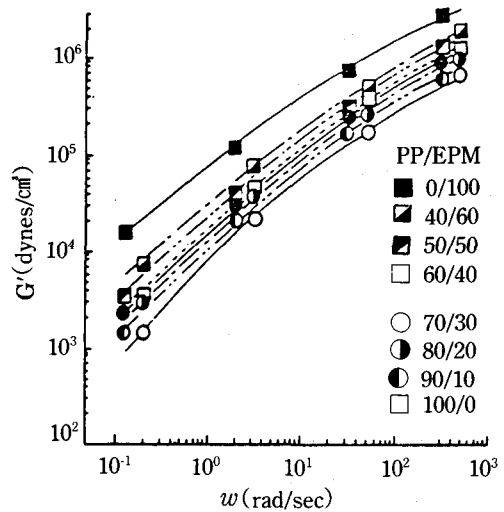


Fig. 7. PP(4017)/EPM blend의 저장 modulus와 진동 주파수의 상관관계

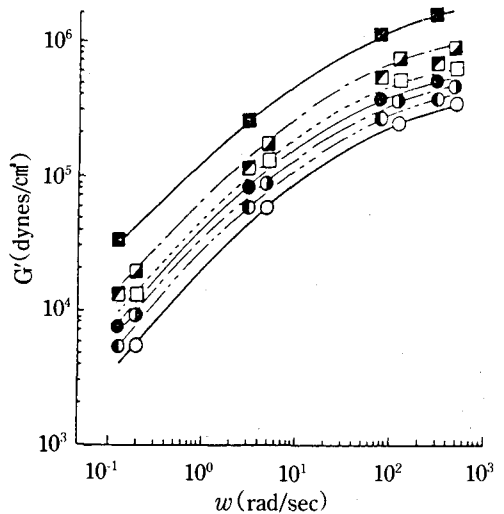


Fig. 8. PP(4017)/EPM blend의 손실 modulus와 진동 주파수의 상관관계.(Fig. 7의 표시와 동일).

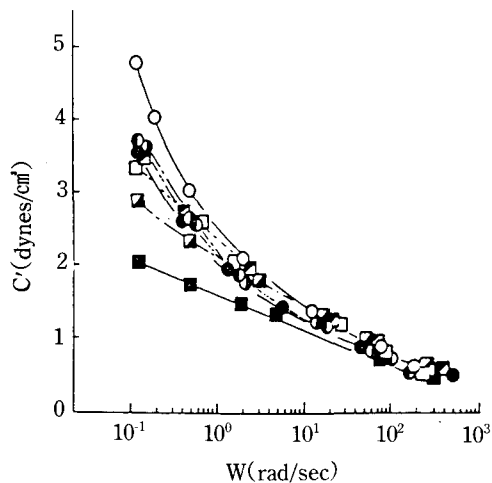


Fig. 9. PP(4017)/EPM blend의 손실 tangent와 진동 주파수의 상관관계.(Fig. 7의 표시와 동일).

그리고 Fig. 10과 11에는 PP/EPM blend물의 thermogram과 용점을 나타내 있다. 여기서 보면 EPM의 함량이 10% 이상에서는 EPM의 함량이 증가할 수록 PP의 Tm이 감소하며, EPM 함량이 30% 이상에서는 비교적 일정한 Tm 값을 나타내고 있으나 약간의 실험 오차에 기인한 것으로 판단 된다.

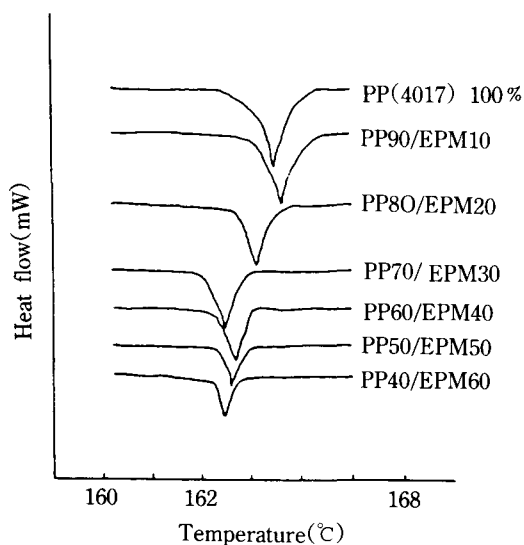


Fig. 10. PP(4017)/EPM의 DSC thermogram

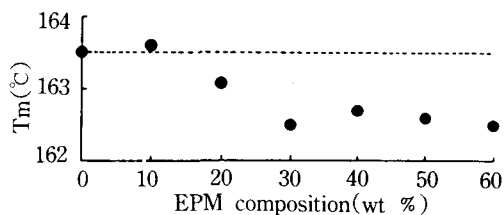


Fig. 11. PP(4017)/EPM blend의 Tm

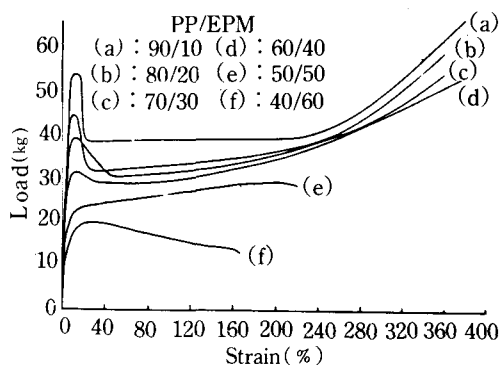


Fig. 12. PP(4017)/EPM blend의 응력변형 Curve Load(kg) Strain(%) (a) (b) (c) (d) (e) (f)

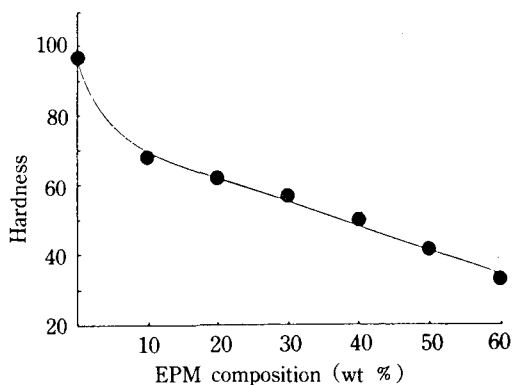


Fig. 13. PP(4017)/EPM blend의 조성에 따른 경도 변화

이러한 결과로부터 EPM의 함량이 10% 이상인 blend물에서 EPM의 구성의 크기를 판단할 수 있으며 이것은 상용성이 좋다는 것을 의미하기도 한다.

또한 Fig. 12에는 PP/EPM blend물의 stress-strain 거동을 나타내었으며 EPM의 함량이 40%

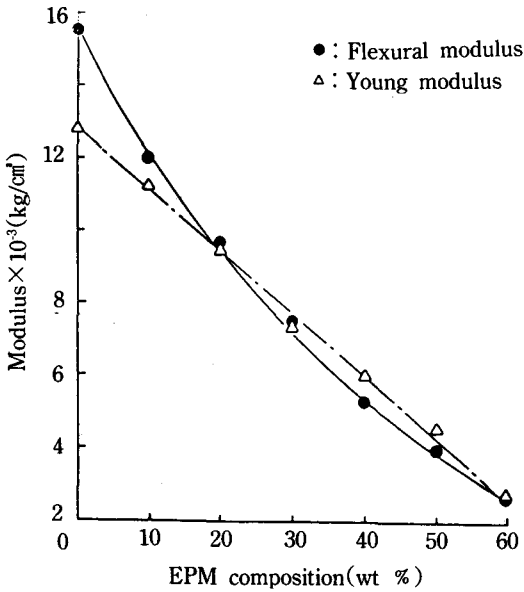


Fig. 14. PP(4017)/EPM blend의 조성에 따른 flexural, young modulus

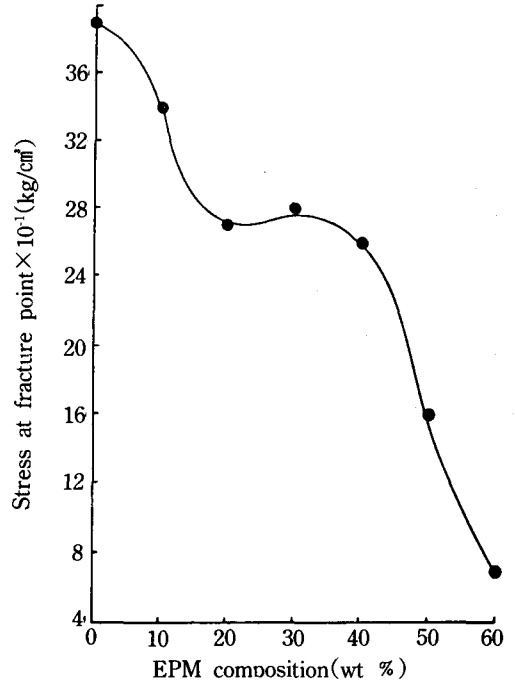


Fig. 16. PP(4017)/EPM blend의 조성에 따른 fracture stress

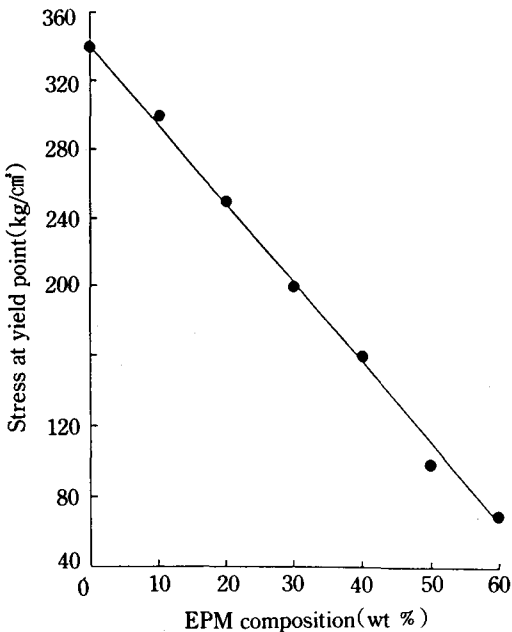


Fig. 15. PP(4017)/EPM blend의 조성에 따른 yield stress

이내에서는 그 거동이 거의 순수 PP와 같은 strain hardening 현상을 보이고 있는 것을 알 수 있다.

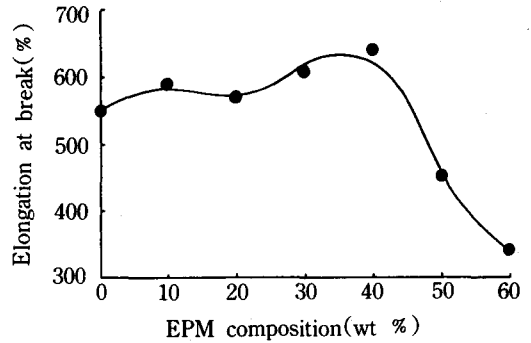


Fig. 17. PP(4017)/EPM blend의 조성에 따른 elongation at break

Fig. 13~17에는 경도, Young율, 항복응력, 파괴응력, 파단신율 등을 나타내었으며 EPM 함량증가와 더불어 상기 각각의 값들은 단조감소함을 볼 수 있다. 이것은 EPM은 탄성의 증가에는 효율적이지만 기계적 강도는 감소시키는 경향을 나타낸다고 할 수 있다.

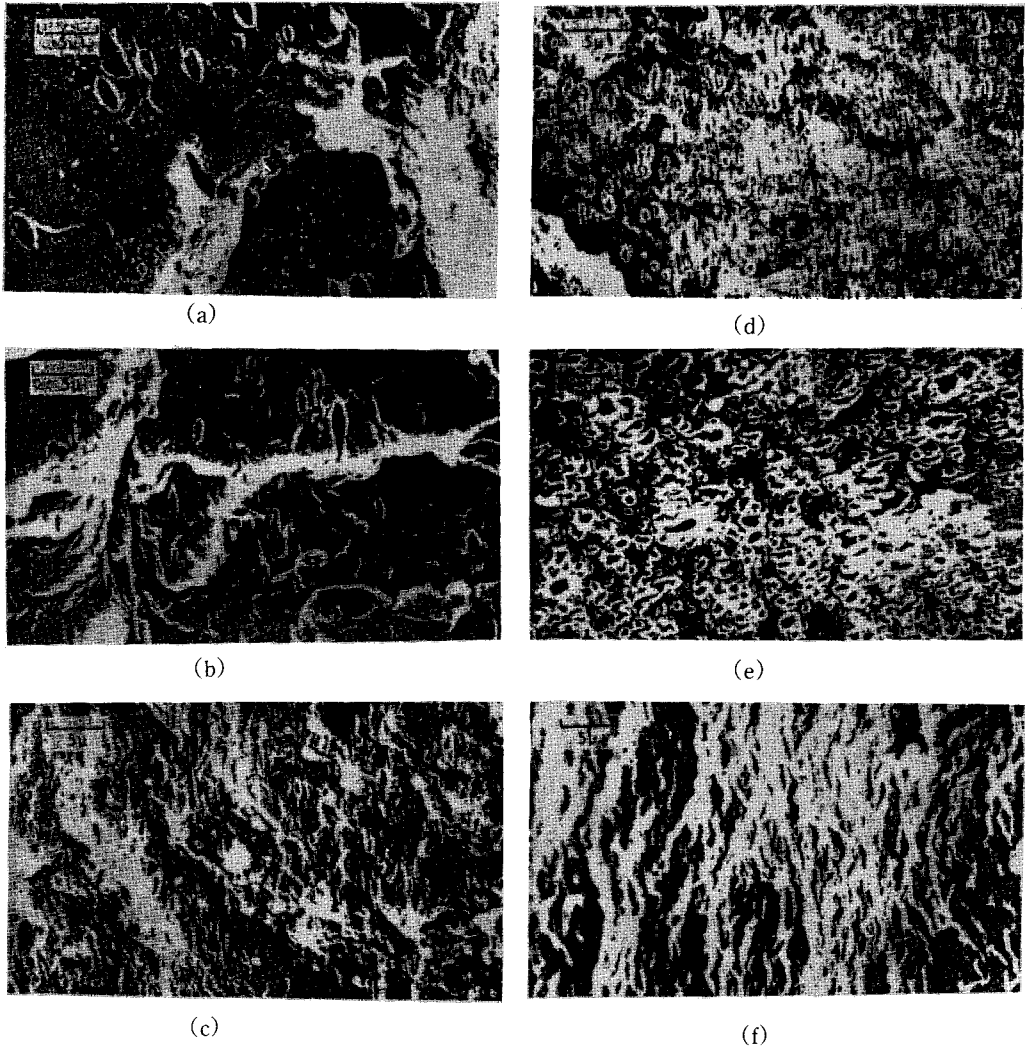


Fig. 18: SEM micrographs for PP(4017)/EPM blends ; PP/EPM=90/10(a) ; 80/20(b) ; 70/30(c) ; 60/40(d) ; 50/50(e) ; 40/60(f)

또한 파단신율은 350% 이상으로 나타나고 있으며 경도, Young율 및 굴곡 탄성율은 약간의 음의 편차를 보이고 있다. 특히 Young율은 EPM의 함량이 10%에서 급격히 저하되며 항복응력은 EPM 함량의 증가와 더불어 선형적인 감소, 파단신율은 EPM의 함량이 40%까지는 증가하는 경향을 보이고 있다.

다음은 PP/EPM blend의 전단파쇄면의 SEM 사진을 제시하였다.^{9, 10)}

제시한 SEM 사진으로부터 EPM의 함량이 50% 이내에서는 EPM의 뚜렷한 입자상을 확인할 수 있고 60%에서는 PP와 EPM의 섬세한 fibril을 관찰할 수 있어 이것은 연속-분산상간의 구분을 어렵게 하고 있다. 또한 matrix와 입자를 형성하고 있는 EPM의 범위에서는 EPM 함량의 증가와 더불어 EPM의 입자 크기는 감소하며 그 모양도 원형에서 타원형으로 변하고 있음을 알 수 있다.

이상과 같은 간략한 실험 자료들은 TOP를 제

조하는데 참고가 되었으면 한다.

참 고 자 료

1. K. C. DAO, *J. Appl. polym. Sci.*, **28**, 4799 (1982)
2. プテスチックス, **36** (6), 10 (1988)
3. Q. Chang and A. Adur, ANTEC, 1688 (1988)
4. 甲木博, 日本ゴム協會誌, **57**, 68 (1984)
5. R. Bonart, *polymer*, **20**, 1389 (1979)
6. 大河原 信, 日本 ゴム協會誌, **59**, 313 (1986)
7. Catalogue of Milastomer(1986)
8. 三井石油化學(株)의 TPE 內裝表皮材(1985)
9. B. K. Kim *et al*, *Polymer (Korea)*, **13**, 157 (1989)
10. C. H Shin *et al*, *Polymer (Korea)*, in press. **13**, 347 (1989)
11. F. C. Stehling, T. Huff, C. S. Speed, and G. Wissler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2693(1981).
12. J. Karger-Kocsis, A. Kallo, Szafner, and G. Bodor, *Polymer*, **20**, 37(1979).
13. B. J. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2485(1985).
14. J. Karger-Kocsis, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 254 (1987).
15. J. Karger-Kocsis, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 241 (1987).
16. N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, Hancer Publi. Munich Vienna, New York, 1987.
17. J. Karger-Kocsis and A. Kallo, *Polymer*, **25**, 279(1984).
18. J. Karger-Kocsis and V. N. Kuleznev, *Polymer*, **23**, 699(1982).
19. W. D. Vernon, ANTEC, 1423(1987).
20. K. Puydex and D. Hazelton, ANTEC, 1731 (1988).
21. R. Saltman and B. Valnell, ANTEC, 1925(1988).
22. B. Z. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4377(1984).

原 稿 募 集

本誌에 掲載할 고무에 對한 原稿를 다음과 같이 募集하오니 會員 여러분의 積極的인 投稿있으시기 바랍니다.

- 內 容 : 고무에 對한 研究報文, 總說, 技術資料, 現場體驗記, 紀行文 等
- 面 數 : 200字 原稿紙 100面 内外
- 稿 料 : 採擇掲載分에 對해서는 所定の 稿料를 드립니다.