

Thermoplastic Elastomer의 응용

유 종 선

1. 서 론

오늘날 국내 산업환경은 원화절상을 필두로 임금인상, 원부자재 가격 상승 등의 문제로 인하여 점차 악화되어 가고 있으며 개발도상국의 추적을 뿌리치기 위한 수단으로 산업 합리화가 업종별로 진행되고 있다.

특히 수출 비율이 높은 섬유산업 및 신발산업의 경우 설비 자동화에 의한 합리화가 진행중에 있으며 원재료 가격을 낮추기 위한 배합설계와 가공방법의 대폭적인 변경이 요구되고 있다.

고무재료를 사용하는 분야에 있어서도 종래의 가황고무 성형방법인 배합설계→혼련→숙성→예비성형→가황 공정의 복잡하고 많은 에너지를 소모시키며 노동집약적인 생산 형태로부터 점차 TPE(thermoplastic elastomer)사용에 의한 자동화 및 에너지 절감 생산 추세로 전환되고 있다.

TPE는 상온에서는 고무의 성질을 나타내지만 고온에서 가소화되어 성형이 가능한 고분자 재료의 총칭이다.

TPE는 보통의 플라스틱 성형기에서 성형가공이 가능하며 일반고무와 같이 긴 가황공정이 불필요하고 보강재료를 첨가하지 않더라도 충분한

표 1. TPE-가황고무의 장단점¹⁾

장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> ◦ 사출성형기에서 신속하게 가공이 가능하고 별도의 가황공정을 필요로 하지 않는다. ◦ 보강재를 넣지 않더라도 가황고무 정도의 강도특성을 나타낸다. ◦ 연질제품에서 플라스틱에 가까운 것 까지 광범위한 물성을 갖는 탄성체가 소재의 화학구조를 변화시키는 것에 의해 얻어진다. ◦ 얻어진 탄성체는 화학가교되어 있지 않기 때문에 재사용이 가능하다. ◦ TPE용액을 cast한 후 용제를 기화시키는 것에 의해 탄성 film을 얻는 것이 가능하다. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 온도상승에 의한 물성저하의 폭이 크고, 소성변형을 일으킨다. ◦ 잔류 변형이 크고, 응력완화 creep현상을 일으키기 쉽다. ◦ 구속상이 결정상이 아닌 경우 내용제성이 나쁘다.

강도를 나타내는 특징이 있다. 또한 플라스틱 부품에서도 TPE에 의해 고무탄성을 부여할 수 있어 강인성과 내충격성을 개량할 수 있기 때문에 개질제로서도 폭넓게 응용되고 있으며 그 결과 TPE를 한 성분으로 하는 신소재 및 새로운 용도 개발이 진행되고 있다.

표 1에는 TPE와 가황고무의 장단점을 비교하였다.

2. TPE가 되기 위한 구조상의 조건

재료가 고무탄성을 나타내기 위하여는 분자쇄의 자유회전이 가능한 무정형의 고분자쇄가 부분적으로 가교화 되어야 한다.

천연고무와 일반 diene계 고무에 있어서는 황 분자가 분자쇄 간을 화학결합함으로써 가교화하여 망목구조를 형성하며 황이외의 가교제를 사용하더라도 분자쇄간 화학결합에 의해 3차원 그물구조를 형성하게 된다.

그러나 이와같이 화학적으로 가교되어 분자쇄 간을 구속시킬 경우에는 열가소성을 나타낼 수 없게 된다.

TPE는 분자중에 고무탄성을 갖는 유연한 성분 (soft segment)과 소성변형을 일으키지 않는 분자구속성분(hard segment)를 동시에 갖으며 hard segment가 가열에 의해 가소화하고 냉각하면 재차 경질화하는 특징을 갖는다.

soft segment와 hard segment는 서로 화학구조가 다르고 이들의 혼합조직에 있어서도 동질 부분이 각각 응집하여 micro 상분리한 평균질 구조를 만들어 독특한 물성효과를 나타내게 된다.(그림 1)

또한 구속양식에는 동결상, 수소결합, 결정상의 비가교형 구속과 금속이온과 비금속이온에 의한 이온가교 형태가 있으며 각각의 구속양식에 따라 장·단점을 갖는 TPE가 생성되고 각 용도에 따른 평가가 보고²⁾되어 있다.

표 2에는 각종 TPE의 구속양식 및 segment의 성분에 대해서 나타내었다.

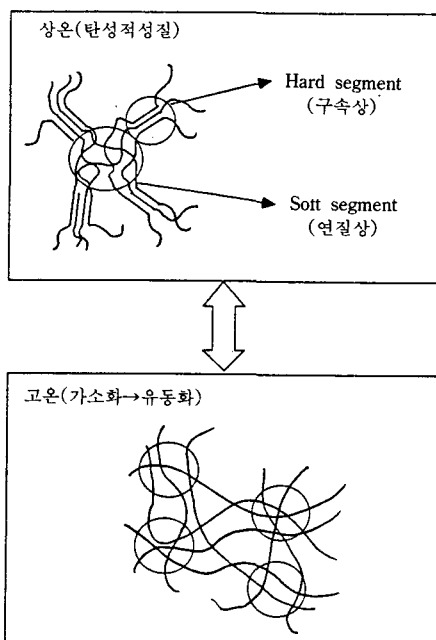


그림 1. TPE의 조직 개념도.

이와같이 segment를 조합시킨 구속양식은 여러가지가 있을 수 있으나 styrene계 TPE의 경우 표에서 알 수 있는 것과 같이 hard segment로서 polystyrene과 soft segment로서 polybutadiene을 이용하고 있으며 polystyrene의 응집에 의한 동결상이 상온에서 구속부가 되어 변형을 방지하며 polybutadiene segment가 고무탄성을 나타낸다. 그러나 동결상은 가열시 연화 용해하여 성형시에는 유동상이 됨으로써 열가소성을 나타내게 된다. 이와같이 다른 종류의 segment가 연결되어서 하나의 고분자를 구성하고 있는 경우 block공중합체가 되고 중합체가 block화된 경우 성분함량이 비슷한 polymer간에도 현저한 물성 차이를 나타내게 된다.(표 3)

이때의 물성차이는 SBR이 균질상인 것에 대하여 SBS는 불균질상으로 구성되기 때문이며 SBS의 polybutadiene segment가 독립적으로 분자운동을 할 수 있을 정도의 긴 chain이기 때문에 유리전이점(-80°C) 이상에서는 전체적으로 고무상을 나타내게 된다.

표 2. 주요 TPE의 분류³⁾

분 류	구속양식	경 질 상	연 질 상	제 조 회 사*	비 고
Styrene계	동결상	PS	BR, IR	Shell Chemical 日本 合成 고무	
			수소첨가 BR	Shell Chemical 旭化成	
Olefin계	결정상	PE, PP	HR, EPDM	Monsanto 日本 合成 고무	
염화 Vinyl계	수소결합 결정상	결정 PVC	비결정 PVC	ZEON 電氣 化學工業	
Urethane계	수소결합 결정상	Urethane 구조	Polyester Polyether	大日本 INK 化學 三井 日曹 Urethane	
Ester계	결정상 결정상	Polyester	Polyether Polyester	Hüls Atochem 大日本 INK 化學	
기타 TPE	결정상	Syndiotactic 1,2-BR	비결정 BR	日本 合成 고무	
	결정상	trans- 1,4-IR	비결정 BR	Polysar	
	이온가교부	금속 carboxylate Ion cruster	비결정 PE	Du Pont	
	결정상	Polyethylene	EVA, EEA	旭化成	
	결정상	결정 PE	염소화 PE	Dow Chemical	
	결정상	불소수지	불소고무	Daikin 工業	

* 제조회사는 외국 maker중 대표적인 회사만 선택하였다.

표 3. SBR과 SBS block 공중합체의 물성비교

제 반 특 성	단 위	SBR	SBS
[η]		약 2.0	약 1.4
Styrene 함량	wt%	25	27
성형온도	℃	160	140
500% Modulus	psi	60	740
T _B	psi	60	1560
E _B	%	>1000	660
잔류 비틀림	%	>100	8

3. TPE의 구조와 물성

TPE는 경질상과 연질상으로 나뉘어져 있고 경질 segment에 있어서 구조의 규칙성과 극성 효과 등에 의한 분자간 상호작용에 기인해서 자기보강성이 뛰어난 소재이다. 또한 경질

block의 분자량, 화학구조와 일차구조, 경질상의 고차구조와 함량이 TPE의 가공온도, 내열성, 내용제성을 지배하고, 연질 block에 의해서는 내한성, 반발탄성 등의 고무상탄성이 지배된다.⁴⁾ 따라서 TPE는 연질 및 경질 block의 상분리 정도에 의해서 물성이 대폭 변화하게 된다.

4. TPE의 종류별 특징과 기술 동향

TPE는 경질상의 종류에 따라서 대별할 수 있으며 styrene계, olefin계, polyvinylchloride계, urethane계, polyester계, polyamide계, 불소수지계, 염소화 PE계 등으로 나뉘어진다.

4.1 Styrene계 TPE

Styrene과 diene의 block 공중합체인 SIS와

SBS는 Shell사에 의해서 최초로 상업화되었으며 음이온 중합에 의한 living polymer에 의해 제조된다. PS(sp값 8.9)는 PB(sp값 8.4) 또는 PI(sp값 8.1)에 대하여 비상용성으로 상분리를 일으키고 PS상 40% 이하에서는 연속상이 polydiene이 되기 때문에 실용에서는 elastomer로 거동한다.

TPS의 특성은 block 구조의 형식, soft segment의 종류, 결합구조의 차이, hard segment 함량 등의 제어 인자에 의해서 차이가 있지만 각종 TPE 중에서 고무로서의 성질이 가장 양호하다.

특히 경도(그림 2)와 영구압축 줄임률(그림 3)의 balance가 뛰어나고 저온특성, 점착성도 우수한 소재이며, 각종수지, 가소제, 충전제 등과의 상용성도 양호하기 때문에 compound화하기 쉬운 장점을 갖는다.

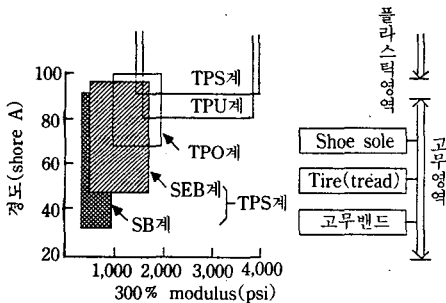


그림 2. 각종 TPE의 특성비교.⁶⁾

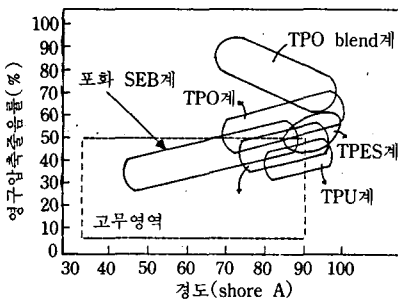


그림 3. 각종 TPE의 경도와 영구 압축 줄임률.⁷⁾

또한 PS의 유리전이 온도인 약 100°C 이상으로 가열하여 응력을 가하는 것에 의해 polymer는

유동을 시작하고 150°C 이상에서는 고점도의 액체가 되기 때문에 압출성형과 사출성형이 가능해진다. 그러나 220°C 이상이 되면 열노화를 일으킨다.⁵⁾

TPS는 신발 sole용도로 사용될 수 있으며 접착제, 점착제 및 플라스틱과 아스팔트의 개질용 blend재료 등으로 사용되고 있으나 내열성·내후성·내마모성이 떨어지기 때문에 이의 개선을 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

물성을 개선시키기 위하여 block을 조합시키는 범위도 SBS, SIS에서 styrene-ethylene-butylene-styrene(SEBS), styrene-ethylene-propylene-styrene(SEPS) 등으로 넓어지고 있으며 butadiene segment에 수소첨가하는 방법에 의해 내열·내후·내마모성을 향상시킬 수 있으나 이 경우 반발탄성 등의 물성이 떨어지게 된다.

또한 점접착제 용도에서는 SI계의 뛰어난 점착특성을 유지하고 열안정성을 개량시킨 제품이 생산되고 있으며, SB계를 이용하여 SI계에 필적하는 초기점착성을 갖는 제품도 생산되고 있다.⁸⁾

최근에는 SB계 TPS의 뛰어난 열안정성을 유지시키고 탄성과 저온특성을 개량시킨 type이 아스팔트 blend용으로 개발되었다.⁹⁾

이 grade는 고무 아스팔트에서 요구되는 연화점, 침입도가 대폭개선되고 내유동성이 향상되며, 고무 아스팔트 sheet를 고탄성화시킬 수 있는 장점이 있으며 방수 sheet 등으로 응용될 수 있다.

신발 용도에서 TPS가 응용되는 분야는 아직까지 극히 제한되어 있으나 우리나라와 미국, 대만을 중심으로 점차 확대되는 추세에 있다.(표 4)

표 5에는 canvas sole로서 TPE와 다른 고무분자재료와의 물성을 비교하였다.

PVC 사출성형품 분야에도 TPS가 점차 증가하는 추세인데 이것은 고무 탄성체로서 feeling과, 미끄럼저항, 유연성, 저온특성 등의 점에서 PVC의 결점을 cover하고 있기 때문이다. 따라서 슬리퍼, 스키부츠의 사출성형 및 가황고무와 연

표 4. Canvas sole용 고분자 재료의 사용률 비교

성형법	고분자 재료	1975 ¹⁾	1985 ²⁾	1995 ³⁾
사출성형	PVC	16.7	10	8
사출성형	Styrene계 TPE	22.5	5	20
Press법	SBR/NR/BR	23.9	65	45
직접가황	SBR/NR	6.6	12	15
기 타		30.2	8	12

- 1) 미국 신발산업
- 2) 한국, 대만 신발산업 추정치
- 3) 한국 신발산업 추정치

표 5. Canvas sole로서의 재료비교¹⁰⁾

항 목	TPE	PVC	SBR/NR
Feeling	↑↑	Plastic	↑↑
미끄럼저항	↑↑	-	↑↑
접착성	↑	↑↑	↑↑
내마모성	↑	↑↑	↑↑↑
유연성	↑↑	↑	↑↑
비중	↑↑	-	↑
가공 cost	100	95	190

질 PVC의 일반용 shoe sole의 용도도 점차 증가할 것으로 판단된다.

발포 sole의 경우 EVA와 polyurethane이 주류를 이루고 있지만 TPS가 cost 및 저온 굴곡 특성이 PU에 비해 우수하기 때문에 이에 관한 이용방법도 연구되고 있다.¹¹⁾

4.2 Olefin계 TPE

Olefin계 TPE(TPO)는 ethylene과 α-olefin수

지를 구속상으로 하는 TPE이다. hard segment로서 polypropylene(PP)과 soft segment로서 ethylene propylene 고무(EPR)를 주성분으로 하며 soft segment가 EPR에 의해 구성되기 때문에 저온특성이 우수하고 내열·내후·내약품성 및 내노화 특성이 뛰어나며, hard segment인 PP를 부분가교 시킬 수 있기 때문에 연화온도가 PS나 PU보다도 높다.

또한 전기 절연성이 좋으며 비교적 가격이 싸기 때문에 자동차 부품, 전선, hose, 스포츠용품, 방수 sheet 등의 성형품에 주로 이용되고 있다.

TPO는 EPR을 주성분으로하는 polyolefin계 고무이기 때문에 고무 혼련기에서 기계적으로 혼합한 blend계와 soft segment를 유기 과산화물에 의해 가교한 부분가교계가 있으며 이러한 방법들에 의하여 유연성·내열성·성형가공성 등 기초적 성능이 크게 달라진다. 따라서 각 제조 회사에 따라 약간의 물성차이를 나타내는 재료이다.

표 6에는 TPO와 다른 elastomer와의 장단점을 비교하였다.

TPE는 열적으로 가역적이기 때문에 비가역적인 가황고무나 polyurethane(RIM)에 비하여 성형상의 장점이 있으나 고무가 갖는 고유의 성능이 떨어진다. 그러나 최근의 각종 TPO¹³⁾는 열경화성 elastomer에 비하여 연화온도는 떨어지지만 고온에서의 영구압축 줄음률, 내열노화성 등에서 현저히 개선되어 고무적 성질면에서도 일장일단을 갖는 영역 확장이 달성되었다.(그림 4)

표 6. TPO-Elastomer간의 장단점 비교¹²⁾

항 목	Elastomer			
	TPO	PVC(연질)	Urethane(RIM)	가황고무
가공방법	열가소성	열가소성	열경화성(저압)	열경화성(고압)
유연성, 내열성	↑↑↑	↑↑	↑	↑↑↑↑↑
비중(g/cm)	0.88~0.90	1.25~1.35	1.05~1.15	1.25~1.35
장 점	내열성 내한성 내후성	접착성 가공성 2차가공성	대형제품의 일체성형	용도에 따른 품질설계용이
단점	강도특성	내한, 내열성, 가소제의 영김	성형가공성 불량률	공정의 복잡

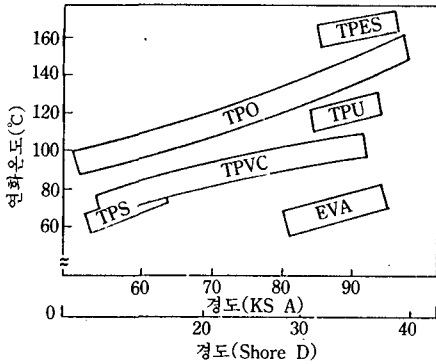


그림 4. 열가소성 수지의 내열성 비교.

또한 최근 발표된 MK resin도 흥미있는 TPO 응용의 한 분야로서 polymer alloy라 할 수 있는데 이 polymer는 파단시 신장률이 500%이고 탄성 회복율이 약간 열쇠이지만 TPO의 범주내에 들어오며 구성성분은 olefin계 수지와 olefin계 elastomer로서 4종이 blend되어 IPN구조(그림 5)를 형성하고 있으며 최대 특징은 인장강도가 300 kg/cm²이상이므로 기타 TPE에 비해 2배이상의 강도 특성을 나타내기 때문에 스포츠 용구에 응용될 수 있는 가능성을 갖고 있다. 또한 0.3mm 두께에서 광선투과율이 80%이상이므로 표준 살균조 전(약 120°C)에 견디기 때문에 medical 분야에서도 사용가능성이 타진되고 있다.¹⁴⁾

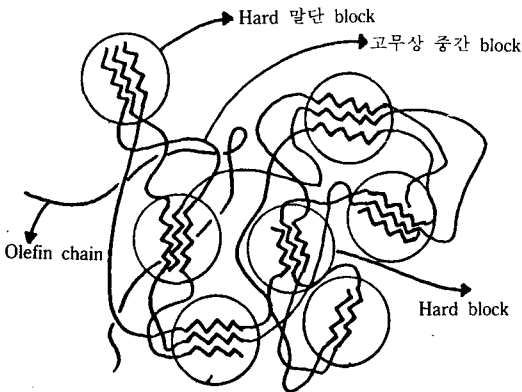


그림 5. MK resin의 추정구조.¹⁴⁾

4.3 Urethane계 TPU

TPU는 역사적으로 가장 오래된 elastomer이며 사용량도 가장 많다. 각종의 polyether diol, polyester diol과 glycol을 diisocyanate에 의해 중부가 시킨 polymer(표 7)로서 여기에 triol, diamine 및 triamine을 병용하여 이들의 조성을 변화시키는 것에 의해 사출성형용, 압출용 calendring용 등의 각종 grade가 제조된다.

TPU의 물성은 주쇄의 강성 수소결합농도, 결정화도 등에 의해서 좌우되지만¹⁶⁾ 일반적으로 hard segment의 농도, [NCO]농도, [NCO]/[OH]비가 크게되면 경도·인장응력·인열강도 Tg 등이 증가하고 신장률, 반발탄성, MI값이 저하하게 된다.

표 8에는 2관능성 polyol이 TPU물성에 미치는 영향을 나타내었다.

glycol로서는 1,4-butylene glycol이 가장 많이 사용되지만 연화점을 높이기 위하여 ethylene glycol, 신장률을 증가시키기 위하여는 1,4-hexane diol을 목적에 따라 사용한다.

TPU의 최대 특징은 내마모성이 기타 TPE에 비해 가장 우수하다는 것이며 내굴곡 피로성, 강도, 내하중성 및 내유성도 양호한 재료이나 내열성이 나쁘고 황변성, 가수분해성 등의 다른 TPE에서 볼 수 없는 결점을 갖기도 한다.

TPU의 용도는 사출용이 가장 많으며 주로 스포츠용구, 기계부품, 자동차부품 등으로 사용되고 있고 압출용으로는 고압호스, 튜브, film sheet, belt, 전선, coating제 등에 사용된다.

최근 개발된 grade로서는 유리섬유 강화 TPU, 저경도 TPU, 난연성 TPU 등이 개발되어져 있으며 성형가공성이 개선된 품종도 소개¹⁸⁾되었다.

TPU가 유리섬유에 의해서 보강되면 일반 TPU에 비하여 충격에 강하고, 강성이 좋아지며 선팽창율이 약 1/5로 되어 급속에 가까워진다.

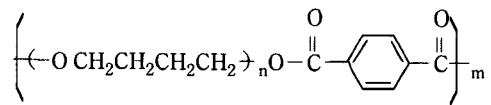
또한 저온특성이 좋고 고온에서도 탄성률의 변화가 적어 도장특성이 현저히 개선된다.

표 7. TPU의 원료¹⁵⁾

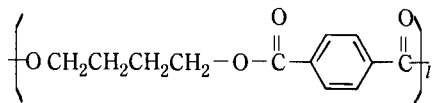
원료	구조식	약칭	비고
Isocyanate	4,4'-Diphenyl methanediisocyanate 	MDI	일반용
	4,4'-Dicyclohexyl methanediisocyanate 	수첨MDI	무황변용
	Isophoronediisocyanate 	IPDI	무황변용
Glycol	Ethylene glycol HO CH ₂ CH ₂ OH	EG	
	1,4-Butylene glycol HO C ₄ H ₈ OH	BG	
	1,6-Hexanediol HO C ₆ H ₁₂ OH	HG	
	bis-Hydroxyethoxy-benzene HO C ₂ H ₄ -O--O-C ₂ H ₄ OH	BHEG	고물성용
Polyesterdiol	Poly(ethylene adipate) HO C ₂ H ₄ -(OCC ₄ H ₈ COC ₂ H ₄ O) _n H 	PEA	일반용
	Poly(1,4-butylene adipate) HO C ₄ H ₈ -(OCC ₄ H ₈ COC ₄ H ₈ O) _n H 	PBA	일반용
	Poly(1,6-hexane adipate) HO C ₂ H ₄ -(OCC ₄ H ₈ COC ₂ H ₄ O) _n H 	PHA	내수용
	Polycaprolactone HORO-(C C ₅ H ₁₀ O) _n H 	PCL	내수용
	Polycarbonate HO-(CO-(CH ₂) ₆ O) _n H 	PC	내수, 내열 고물성용
Polyetherdiol	Polyoxytetramethylene glycol HO-(C ₄ H ₈ O) _n H	DTG	내수용, 고탄성용

표 8. TPU의 물성에 미치는 polyol의 영향¹⁷⁾

항목	PEA	PBA	PCL	PHA	PTG	비고
밀도	大 →					
내유성	良 →					(PCL≈PHA)
내수성	← 良					(PCL≈PHA)
저온특성	← 良					



Soft segment



Hard segment

4.4 Polyester계 TPE

TPEE는 soft segment로서 polyether, hard segment로서 polyester를 갖는 multi block copolymer이다.

n과 m값이 클수록 유연한 polymer가 되고 가황고무에 가까워지지만 이 경우 내열성, 내유성 및 성형성이 나빠진다. l값이 커지면 경도가 커지고 내열성, 내유성, 성형성과 강도특성이 좋

아지만 내한성과 고무탄성은 저하한다. 또한 polyether·ester계는 내가수분해성 내한성이 우수하고 polyester·ester계는 내열성·내후성·기계적 강도가 뛰어나다.

일반적인 TPE의 특징은 TPE중에서 내열성이 우수한 편이며 TPU 다음의 강도, 마모특성, 내인열성을 갖는다.

또한 내유, 내약품성이 우수하고 결정화속도가 빨라 가공성이 뛰어난 반면 경도가 크고 유연성이 떨어지며 내열수성, 내산성 등에 문제가 있다.

TPE의 용도는 주종이 자동차 내장재이며 가전제품, 스포츠용품, hose, belt, 스프링 등에도 사용되고 있다.

개질 TPE로서는 PVC에 blend¹⁹⁾하는 것의 의해 PVC의 내충격성을 현저히 개선시킬 수 있으며 또한 유리섬유를 이용하여 보강하면 polycarbonate와 nylon 66정도의 stiffness를 갖는 내충격성이 뛰어난 복합재료²¹⁾가 얻어지기 때문에 향후 새로운 용도 개발이 주목된다.

4.5 Polyvinyl chloride계 TPE

TPVC는 일반 TPE와 같은 hard segment와 soft segment의 block copolymer가 아니라 gel-PVC (부분가교) 또는 직쇄상 고중합도의 PVC가소화물이 아니고 nitrile고무 변성물이 주류로서 연질 PVC의 연장선상에 있는 고무에 가까운 물성이기 때문에 TPE에 포함된다. 구속양식은 고중합도 PVC에서는 분자상호간의 엉킴에 의한 것이고 gel-PVC에서는 공유결합에 의한 부분가교가 구속양식이 된다.

그러나 분자의 엉킴만으로는 구속력이 약하여 열과 힘에 의해서 비교적 용이하게 유동하기 때문에 PVC계 TPE는 가공성이 좋지만 내열성이 떨어지는 결점을 갖고 있다. 이와같은 점을 개량하기 위하여 PVC부분의 중합도를 극단적으로 높이는 방법 또는 PVC의 일부에 3차원 망목구조를 도입시키는 방법 등이 개발되어 왔지만 이 경우 가공성과의 balance와 고온 creep특성이 고려되지 않으면 안된다.

그림 6에는 고온 Creep 특성을 개량시키기 위

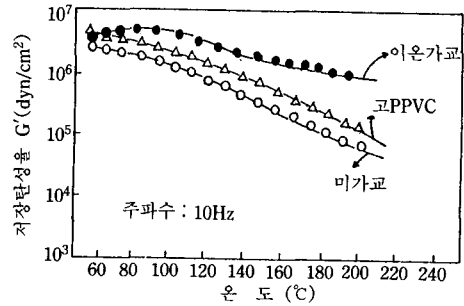


그림 6. 이온가교에 의한 저장탄성률의 변화.

하여 polymer 분자쇄 중에 이온가교 구조를 도입한 예²¹⁾이다.

이온가교 효과가 고온 영역에 있어서 탄성률 저하의 차로서 나타나고 있으며 이것은 고온까지 구속상의 보지력이 있는 것을 의미하기 때문에 고온 Creep 특성이 개량되었다고 생각할 수 있다.

또한 nitrile 변성품으로서 NBR을 micro 분산시키면 고응력하에서의 Creep 특성인 영구압축 줄음을 등이 개량되는데 이것을 PVC 자체의 개질만으로는 한계가 있다.(그림 7)

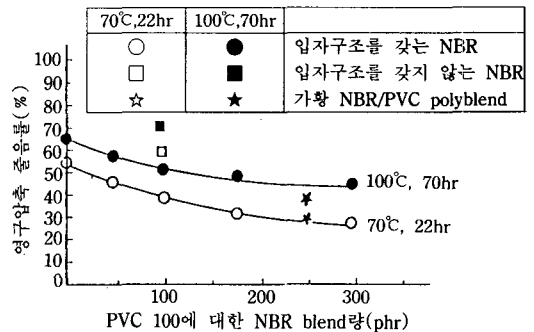


그림 7. NBR blend에 의한 영구 압축줄음률의 영향.

이온가교 구조를 갖고 가소화된 PVC구조가 기본이 되면 고온하의 반발탄성, 가열변형성, 인장강도, modulus 등의 성질이 개량되며 용도에 따라서 높은 응력하에서의 변형 물성도 개량될 수 있다.

그렇기 때문에 PVC, NBR, 가소제 등의 grade 또는 조성에 의해 요구되는 정도 물성을 조절할 수 있다.

5. 기타 TPE

TPE에 관련된 명확한 정의는 학자에 따라 다소간 차이가 있지만 일반적으로 TPS, TPU, TPEE, TPO를 4대 TPE라 일컬으며 TPVC의 경우 범용 TPE로서 우리나라의 한양화학에서

몇종류의 grade가 생산되고, TPE중에서는 가장 저렴한 가격 비중을 차지하는 재료중의 하나이다.

그외 polyamide계 TPE, 불소계 TPE, 염소화 polyethylene계 TPE, 1,2-polybutadiene계 TPE, *trans*-1,4-polyisoprene, Ionomer 등이 알려져 있으며 이들 TPE의 특징을 표 9에 나타내었다.

표 9. 각종 TPE의 특징

TPE	Hard segment	Soft segment	장 점	단 점
Polyamide계	Nylon 6, 66 Nylon 11.12	Polyether Polyester	-광범위한 경도 -비중이 작다 -성형성 -가소화 nylon에 비해 내열, 내유성	-Cost大 -내열수성 -내강산성 -내강알카리성
불소계	불소수지	불소고무	-내약품성 -내유성 -내후성 -투명성	-Cost大 -내열성 -내한성 -실온반발탄성
염소화 polyethylene계	Block type 염소화 polyethylene	Random 염소화 polyethylene	-내후, 내오존성 -내열, 내후성 -내약품성 -PE, PP, PS, ABS의 난연성부여제 -PVC내충격성 내후성 개량제	-Cost大 -2차 가공성
1,2-Polybutadiene계	-1,2 결합을 90% 이상 포함한 평균 분자량 10만이상의 syndiotactic 구조 -Soft segment와 hard segment는 동일 고분자의 무정형부와 결정부로 구분 -결정화도(15~35%)에 의해 가공가능한 용점(75~110°C)이 변화한다.		-기체투과성 -방수성 -투명성 -TPS에 비해 인열강도, 인장응력, 내마모, 내굴곡, 내유성 -Open roll에서 혼련 가능	-열안정성 (가황에 의해 개선) -내후성
<i>trans</i> -1,4-polyisoprene계	- <i>trans</i> -1,4 함량에 따른 결정화도 - <i>trans</i> -1,4 결합 99%에서 결정화도 40% 정도이며 이때 Tg(-68°C)와 Tm(67°C)을 나타낸다.		-저온가공성 -내후성 (공역2중결합) -형상기억 특성 -고탄성율	-내열성
Ionomer계	-Pendant에 카르복산기, 술폰산기인 산기를 도입시킨 후 금속에 의해 중화		-강도특성 -내굴곡 균열저항 -접착성	-응력완화 및 영구압축 특성

-이온결합에 의한 열가소성	-투명성
-금속 양이온과 pendant의 회합 초미	-내유성
시 영역이 hard segment	-내한성

6. 결 론

우리나라의 산업형태가 점차 자동화 및 저에너지화를 추구하는 쪽으로 바뀌어 감에 따라 고무산업계에 있어서도 TPE에 관한 관심이 증폭되어 왔다.

그러나 아직까지 TPE는 뛰어난 가공성과 물성을 갖추어도 불구하고 set 특성과 creep 특성에서 열경화성 고무에 비해 단점을 갖고 있기 때문에 이의 개선을 위한 획기적인 전환점이 생기지 않는 한 가황고무와 공존해서 사용될 것으로 생각된다. 또한 TPE의 망목구조는 화학가교가 아니고 물리적 구속에 의하기 때문에 연화, 용융점에 제약을 받아 내열성이 떨어지는 것은 본질적으로 피할 수 없으며 내유성, 고온 강도특성, 내후성 내열수성, 내약품성, 내광성 등의 고성능화 기술에 대한 연구개발이 필요한 재료가 많으며 이에 관한 기술이 절실하다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 小松公榮, 寺西丕: 日本ゴム協會誌, **61**(2), 65(1988).
2. 日本ゴム協會; TPE特集號, **57**(10), 668(1984).
3. Coran, A. Y.: RCT, **53**, 141(1980).
4. 山下晋三; プラスチックスエーズEncyclopedic, P 148(1975).
5. 上本捨; 工業材料, **24**(12), 28(1976).
6. 平田明良; プラスチックエラストマーの研究報告書, P 65, 大阪科學技術 センター(1983).
7. 早期總和; 高分子(日本), **38**(9), 27(1987).
8. 岸本泰志, 須田義和: Plastics(日本), **38**(9), 27(1987).
9. 旭化成工業(株), 技術資料 (1985).
10. W. L. Lantz, J. A. Sanford, J. F. Young; 110th Meeting of the Rubber Division, ACS, San Francisco (1976).
11. P. T. Stricharczuk; 110th Meeting of the Rubber Division, ACS, San Francisco (1976).
12. 清水靜雄, 内山晃; Plastics(日本), **38**(9), 45(1987).
13. 梅澤洋二; Plastics(日本), **38**(9), 51(1987).
14. 中條澄; 科學と工業, **60**, 440(1986).
15. B. D. Simpson; 110th Meeting of the Rubber Division, ACS, San Francisco (1976).
16. 山下晋三; 工業化學(日本), **73**, 46(1970).
17. 岩田敬治; 工業材料, **24**(12), 39(1976).
18. 安田清; Plastics(日本), **38**(9), 76(1987).
19. T. Nishi, T. K. Kwei; *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1331(1976).
20. R. P. Kans; 110th of the Rubber Division, ACS, San Francisco(1976).
21. 小材俊昭; Plastics(日本), **38**(9), 76(1987).