

열가소성 탄성체의 현황과 개발 동향

박 광 옥 · 하 창 식 · 조 원 제

1. 서 론

열가소성 플라스틱의 가공 특징과 고무의 물성을 함께 나타내는 탄성체를 열가소성 탄성체(TPE)라 한다.

일반적으로는 TPE는 열가소성 플라스틱(PE, PP, PVC 등)의 가공 방법인 압출, 사출, 중공 성형을 통해 제조되어지며 고무(NR, SBR, EPDM 등)의 대표적 물성인 탄성을 나타낸다. 즉 가교에 의한 고무의 열경화적 성질을 극복하여 가공성을 향상시킨 탄성체라 할 수 있다.

대표적인 것으로 styrene block copolymer, rubber-polyolefin blends, thermoplastic polyurethanes (TPU), thermoplastic polyamides 등을 들 수 있으며 이들은 carbon black 등의 가교제에 의한 화학적 가교결합이 아닌 두 종류 이상의 polymer가 단순히 물리적으로 섞여져 있는 혼합물이라 할 수 있다.

특징으로서 고무의 성질을 극복한 장점으로 다른 수지들과 혼합이 쉽고, 열가소성 플라스틱의 가공 공정을 따르므로 공정 단계가 단순하고, 제조 시간이 짧고 생산 비용의 절감 효과를 가져올 수 있다. 또한 에너

지 소비가 적고 한번 사용되어진 제품의 recycling이 가능하다. 그러나 새로이 개발된 기술이기 때문에 플라스틱 생산자와 고무 생산자간의 기술적인 교류가 필요하며, 열가소성 플라스틱이 사용되어 지므로 때에 따라 가공에 앞서 건조 과정이 필요하며, 고무보다 더 높은 용융 온도를 가지므로 가공시 온도를 올려야 하는 단점이 있다.

사용분야가 다양하여 자동차의 차체, 전선의 피복재, 접착제, 신발 분야에서 널리 이용되며, 생체 친화성 및 혈액, 기타 약품에 대한 비활성을 나타내어 의학분야에서도 수요가 증가하고 있다. 또한 내유성이 강한 열가소성 플라스틱을 이용하여 윤활유 등의 oil 사용이 많은 기계 부품에도 이용되어 지고 있다.

전 세계적으로 소비량이 크게 증가하고 있고 앞으로의 사용 분야가 더욱 더 많아 질 것으로 예상되며 특

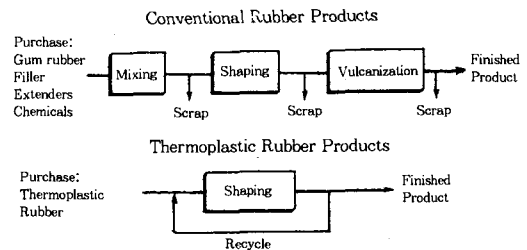


Fig. 1. 열경화성과 열가소성 탄성체의 가공공정 비교

히 생산비 절감효과가 매우 크기 때문에 수요가 급증할 것으로 예상되어진다.

2. 대표적 TPE의 종류

2.1 Styrenic thermoplastic elastomer

일찍 상용화되어진 대표적 엘라스토머로서 상온에서 고무의 성질을 나타내며, 가공을 위해 온도를 올릴 경우 가역적 변화를 나타내어 사출 등의 가공 방법을 이용할 수 있으며, 재활용이 가능하다.

열가소성을 나타내는 것은 구조를 살펴 보면 알 수 있다. 경질상인 styrene과 연질상인 elastomer가 block 공중합체의 구조[poly(styrene-b-elastomer-b-styrene)]를 가진다. 실온에서는 연질상인 elastomer에 의해 고무와 같은 성질을 나타내고 가공을 위해 온도를 높일 경우 경질상인 styrene에 의해 열가소성을 나타낸다. 화학적 가교가 아닌 물리적인 결합이므로 주사슬이 끊어질 수가 있다.

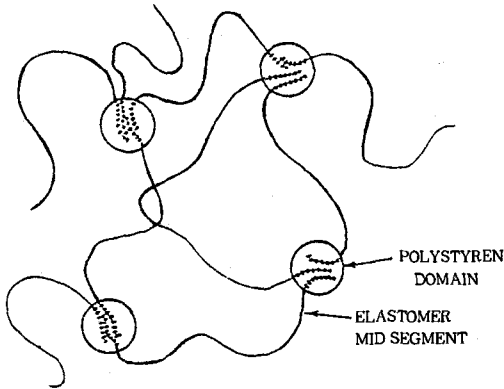


Fig. 2. Styrenic thermoplastic elastomer의 구조

Poly(styrene-b-elastomer-b-styrene)은 alkyl-lithium initiator를 이용하여 음이온 중합을 통해 합성된다.

주로 이용되어지는 elastomer로는 butadiene(SBS), isoprene(SIS)이 있다. SBS, SIS와 같은 A-B-A 형

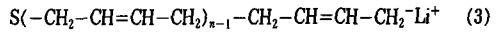
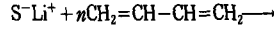
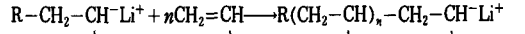
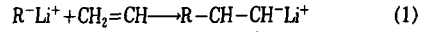


Fig. 3. Styrenic thermoplastic elastomer의 합성 mechanism

elastomer의 경우 반응성 및 열안정성에 한계를 나타내기 때문에 이를 극복하기 위해 polybutadiene의 1, 4-,와 1,2-isomer의 random copolymer를 탈수소화를 통하여 얻어진 SEBS block copolymer를 사용하는데 이것은 분해에 대한 아주 뛰어난 저항성을 보인다.

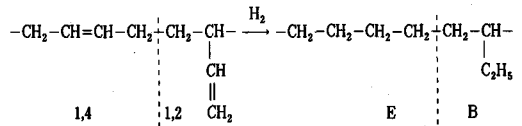


Fig. 4. Polybutadiene isomer copolymer의 dehydrogenation

물리적 성질들을 살펴보면 가황고무와 거의 같은 수준의 인장강도, 신장률을 나타낸다.

이러한 성질들은 두 가지 이유로 설명되어질 수 있는데 단단한 polystyrene이 가교 역할을 하고, elastomer chain이 서로 얽혀 있어 chain의 미끄러짐을 막아 주는 것으로 볼 수 있다.

주요 이용 분야로는 접착제, 전선 절연재, 신발 분야, 자동차 타이어 등에 쓰인다.

2.2 Thermoplastic polyolefin elastomer

Thermoplastic polyolefin elastomer(TPOs)는 준정형 polyolefin plastic과 무정형 elastomer의 blends로 규정지어 질 수 있다.

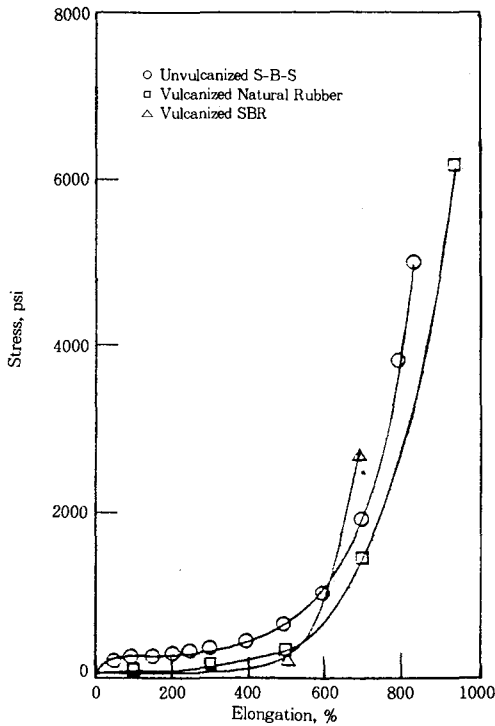


Fig. 5. 다른 탄성체와의 응력-변형 거도 비교

대표적 형태로는 polypropylene(PP)과 ethylene-

propylene rubber(EPR)의 blends가 있으며 주로 이 용되는 polyolefin에는 low-density polyethylene (LDPE), high-density polyethylene(HDPE), linear low-density polyethylene(LLDPE)등과 ethylene과 vinyl acetate(EVA), ethylacrylate(EEA), methylacrylate(EMA)의 copolymer 등을 들 수 있으며 polyolefin이 경질상으로 작용하며 상용화 되어진 것으로는 propylene homopolymer, 소량의 ethylene과의 copolymer가 있다.

연질상으로는 이용되는 것으로는 ethylene-propylene rubber(EPR), ethylene-propylene-diene monomer(EPDM)가 대표적이며 이들은 이중결합을 가지고 있기 때문에 황으로 가교도 가능하다.

특성을 살펴보면 PP의 경우 용융점이 보통 160°C 정도 되므로 TPO는 약 140°C까지 유용한 성질을 나타낸다. TPO의 주목할 만한 성질로써 매우 낮은 온도에서도 유연성을 유지한다. 비교적 태양이나, 바깥 기후에 오래 노출되어도 고유한 물리적 성질을 유지하며 내용매성도 가지고 있어 산, 염기에 약간 영향을

Table 1. Styrenic thermoplastic elastomer의 응용분야

Trade Name(Mfgr)	Type	Hard Segment	Soft Segment	Notes
Kraton® D and Cariflex TR (Shell)	3-block(S-B-S or S-I-S) and branched(S-B)X _n	S	B or I	General purpose, soluble and compounded products
Solprene 400 ^a (Phillips)	Branched(S-B)X _n	S	B	
Finaprene(Fina)				
Stereon(Firestone)	3-block(S-B-S)	S	B or I	General purpose, soluble
Tufprene and Asaprene(Asahi)	3-block(S-B-S)			
Europrene Sol T (Enichem)	3-block(S-B-S or S-I-S)			
Kraton G(Shell)	3-block(S-EB-S)	S	EB	Improved stability, soluble when uncompounded
Elexar®(Shell)	3-block(S-EB-S)	S	EB	Wire and cable
C-Flex(Concept Polymers)	3-block(S-EB-S and silicone oil)	S	EB	Medical applications
K-Resin(Phillips)	Branched(S-B)X _n	S	B	Hard, rigid; used for molding and sheet extrusion

^aNo longer made in United States.

받을 뿐 유기용매 및 수용액 등에 거의 영향을 받지 않는다. 또한 전기 절연성이 우수하여 좋은 전기 절연 재료도 쓰인다.

사용온도 범위가 비교적 넓고 내후성, 내용매성, 전

Table 2. 상용화된 대표적 TPO의 종류

Tradename	Supplier	
	1976 ←	→ 1986
ET®	Allied	Discontinued
ETA®		Republic Plastics
Feroflex®		Ferro
Polytrope TPP®		A. Schulman
Renflex®		Ciba-Giegy Research Polymers
RPI		International
Ontex®		
Renpac®		
Somel®	Du Pont	Discontinued
TPN®		
Telcar®	B. F. Goodrich	Teknor-Apex
TPR®	Uniroyal	Reichhold BP Performance Chemical
Vistaflex®	Exxon	Discontinued in North america

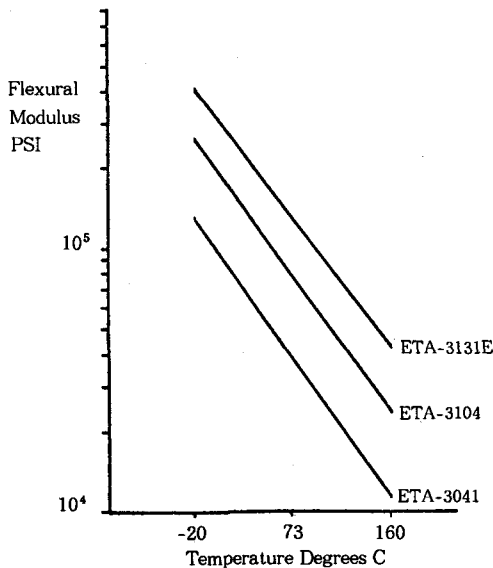


Fig. 6. 온도에 따른 modulus의 영향

Table 3. TPO의 용매에 대한 저항성

Acetone	Good
ASTM oil No. 1	Fair
ASTM oil No. 3	Fair
ASTM fuel B	Poor
Bromine, anhydrous	Fair
Butyl acetate	Good
Butyl alcohol	Good
Butter	Fair
Sodium hypochlorite, aqueous	Good
Chromic acid	Good
Detergents	Good
Ethyl acetate	Fair
Ethyl alcohol	Good
Ethylene glycol	Good
Formaldehyde	Good
Formic acid	Good
Furfural	Good
n-Hexane	Poor
Hydrochloric acid	Good
Hydrogen peroxide, aqueous	Good
Isooctane	Poor
JP jet fuel	Poor
Methyl alcohol	Good
Methyl methacrylate	Fair
Skydrol® 500B	Fair
Sodium carbonate	Good
Sodium hydroxide	Good
Sulfuric acid, diluted	Good
Tetrahydrofuran	Poor
Toluene	Poor
Water	Good

기 절연성 등이 좋기 때문에 응용 범위가 매우 넓다. 주로 자동차 전선 피복재, 기계 분야에서 잘 쓰인다.

2.3 Elastmeric alloy themoplastic vulcanizates

Elastmeric alloy(EAs)는 두 종류 이상의 TPE가 단순히 blend 되어 섞여진 성분의 각각의 성질과 단점을 극복한 성질을 나타낸다. 대표적인 것으로 themoplastic vulcanizates(TPVs)를 들 수 있는데 이것은 가황된 고무상에 가소성 고분자가 혼합되어진

TPE이다. 가소성 고분자로 이용되어 지는 것은 주로 polyolefin(특히 polypropylene)이며 고무상으로는 ethylene-propylene elastomer가 이용된다.

가장 먼저 상품화 된 것은 1981년 Monsanto사의 Santoprene® thermoplastic rubber로 polypropylene과 EPDM rubber를 혼합한 것이다. 그 후 Geolast® elastomer가 개발 되었는데 pp와 nitrile

rubber가 사용된 것이다.

가황을 통해 얻어지는 장점으로는 인장강도와 modulus가 증가하고, 압축 및 인장 응력에 대한 변형이 적고, 기름에 대한 저항성이 증대되어진다. 또한 온도 증가에 대한 물성 변화가 적어 100에서 125℃까지도 견딜 수가 있다.

보통 TPV는 dynamic vulcanization을 이용하여

Table 4. TPV와 가황되지 않은 TPO와의 물성비교

Property	Blend A ^a		Blend B ^b	
	Unvulcanized	Vulcanized	Unvulcanized	Vulcanized
Extractable rubber, pct	33	1.4	-	-
Crosslink density, moles/cc	0	1.6×10^{-4}	-	-
Hardness, Shore A	-	-	81	84
Ultimate tensile strength, psi	717	3526	583	1905
Ultimate elongation, pct	190	530	630	430
100% modulus, psi	701	1160	412	725
Compression set, pct	-	-	78	31
Tension set, pct	-	-	52	14
Swell in ASTM No. 3 oil, pct	-	-	162	52

^a Blend A (parts by weight) : EPDM rubber, 60; polypropylene, 40.

^b Blend B (parts by weight) : EPDM rubber, 91.2; polypropylene, 54.4; Extender oil, 36.4; carbon black, 36.4.

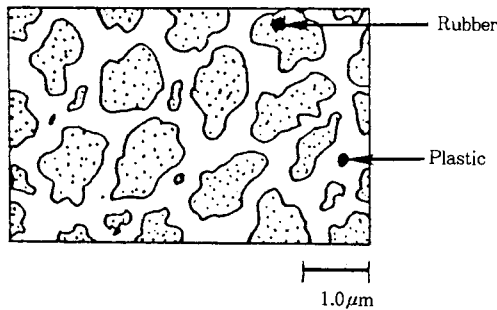


Fig. 7. TPV의 Morphology

가황되어 지는데 이것은 황 등을 완전히 혼합한 후 열을 가해 경화시키는 것이 아니라 혼합 또는 소련 도중에 경화시키는 것으로 이 과정에서 열가소성 수지가 섞여 지며 이 공정을 통하여 TPE의 성질을 나타낼 수 있다. 가장 많이 사용되는 수지로는 polyolefin이며 nylon, SAN, ABS 등도 널리 쓰이고 고무로는

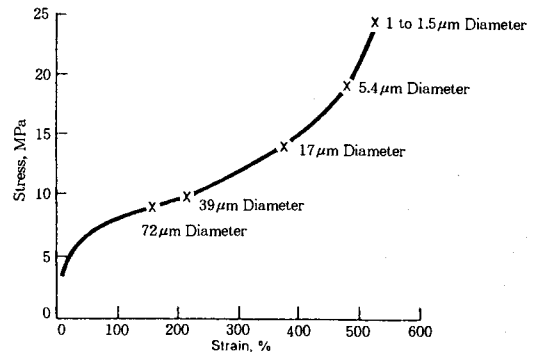


Fig. 8. 고무 입자 크기에 따른 인장 강도와 elongation 변화

diene rubber, butyl rubber, EPDM, nitrile rubber 등이 쓰인다.

고무 입자의 크기에 따라 물성 변화가 생기는데 입자가 작을수록 인장 강도 및 신장률 등이 점차적으로

Table 5. 상용화된 TPV의 성질

Designation	Shore Hardness	Specific Gravity	Solvent Resistance	Service Temperature
Santoprene®, black, general purpose, for molding and extrusion				
101-55	55A	0.97	Moderate	-60 to 135°C
101-64	64A	0.97	Moderate	-60 to 135°C
101-73	73A	0.98	Moderate	-60 to 135°C
101-80	80A	0.97	Moderate	-60 to 135°C
101-87	87A	0.96	Moderate	-60 to 135°C
101-40	40D	0.95	Moderate	-55 to 135°C
101-50	50D	0.94	Moderate	-35 to 135°C
Santoprene®, colorable, general purpose, for molding and extrusion				
201-55	55A	0.97	Moderate	-60 to 135°C
201-64	64A	0.97	Moderate	-60 to 135°C
201-73	73A	0.98	Moderate	-60 to 135°C
201-80	80A	0.97	Moderate	-60 to 135°C
201-87	87A	0.96	Moderate	-60 to 135°C
203-40	40D	0.95	Moderate	-55 to 135°C
203-50	50D	0.94	Moderate	-35 to 135°C
Santoprene®, colorable, flame retardance				
251-80	80A	1.20	Moderate	-55 to 135°C
251-85	85A	1.15	Moderate	-55 to 135°C
251-92	92A	1.20	Moderate	-55 to 135°C
253-36	36D	1.34	Moderate	-50 to 135°C
253-50	50D	1.10	Moderate	-45 to 135°C
Santoprene®, colorable, food contact, medical use				
271-55	55A	0.97	Moderate	-60 to 135°C
271-64	64A	0.97	Moderate	-60 to 135°C
271-73	73A	0.98	Moderate	-60 to 135°C
271-87	87A	0.96	Moderate	-60 to 135°C
273-40	40D	0.95	Moderate	-55 to 135°C
273-50	50D	0.94	Moderate	-35 to 135°C
Geolast™, black oil-resistant				
701-70	70A	0.99	High, nonpolar	-40 to 125°C
701-80	80A	1.09	High, nonpolar	-40 to 125°C
701-87	87A	1.07	High, nonpolar	-40 to 125°C
703-40	40D	1.05	High, nonpolar	-35 to 125°C

증가함을 보인다. 즉 좋은 물성을 얻고자 하려면 가황 정도와 고무 입자의 크기를 잘 조절하는 것이 중요한 관건이 된다.

사용 온도 범위가 비교적 넓고, 가황에 의한 물성이 뛰어나고, 내유성, 전기절연성이 좋아 자동차, 전기부품, 건축자재, hose, tube, 기계부품등에 널리 이용되어지고 있다.

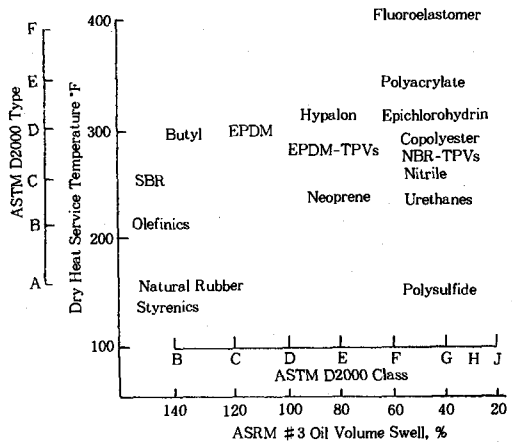


Fig. 9. 여러가지 고무들의 내유성 비교

2.4 Copolyester Thermoplastic Elastomers

Copolyester elastomers는 고무를 대신하는 성질 외에도 engineerig plastic으로서도 중요한 성질을 지닌다. 무거운 하중에서도 잘 견디고, creep 저항성, 넓은 사용 온도 범위와 화학적 저항성을 지닌다. 또한 가볍고 유연성이 뛰어나 engineering thermoplastic elastomer로도 인식되어 지기도 한다.

다른 TPE와 마찬가지로 경질상과 연질상으로 나누어지는데 dimthyl terephthlate와 tetramethylene, polytetramethylene ether glycol의 축합 중합을 통해 block copolymer 형태로 얻어진다.

1972년 초 Du Pont에서 Hytrel®이라는 이름으로 시판을 시작했으며 뒤이어 Eastman Chemical Products에서 1983년에 Ecdel®, GE에서 1985년에 Lomod®라는 이름으로 개발하여 널리 사용되어지고 있다.

매우 광범위한 물리적특성을 지니며 금속, engineerig plastic이고 비교했을때 매우 뛰어난 유연성을 지닌다. 또 뛰어난 dynamic performance를 지니 유연

Table 6. Copolyester elastomer의 기계적 성질

Property	ASTM Method	Units	Hytrel Grade			
			4056	5526	6356	7246
Hardness	D2240	Shore D	40	55	63	72
Flexural modulus	D 790	MPa	55	200	300	520
		psi	8000	30,000	43,000	75,000
Tensile strength	D 638	MPa	28	40	41	46
		psi	4000	5800	6000	6600
Ultimate elongation	D 638	%	550	500	420	350
Tear, Die C	D1004	kN/M	100	160	175	200
		lbf/in.	580	900	1000	1150
Izod impact, notched, at -40°C	D 256	J/cm	No	No	0.3	0.4
		break	break			
Resistance to flex, cut growth, pierced	D1052	cycles	>1	>5	2	-
			$\times 10^6$	$\times 10^5$	$\times 10^3$	
Melting point	D3418	°C	148	202	213	219
		°F	298	396	415	426
Specific gravity	D 792	-	1.16	1.20	1.22	1.25

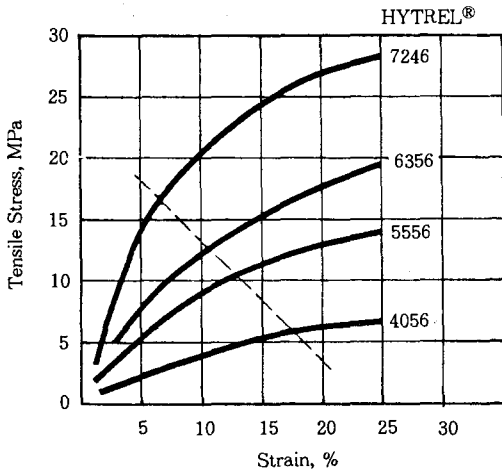


Fig. 10. Modulus at low strain

성이 오래 지속되어 spring으로도 유용하게 쓰이며 변형에 대한 dynamic response가 우수해 기계적 강도의 손실이 적다.

마모에 대한 저항이 우수하고 전기절연성이 좋아 약 600volt까지도 견딜 수가 있어 전선절연재, switch, connector 등에 광범위하게 이용되어 진다.

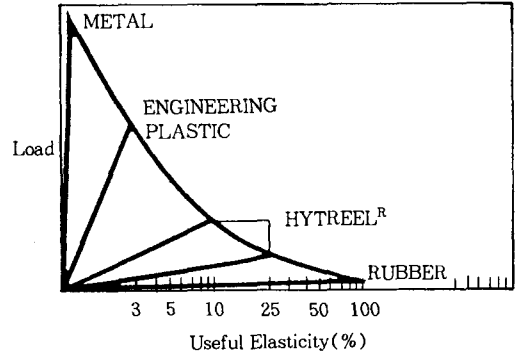


Fig. 11. 하중에 따른 탄성 비교

Table 7. 마모에 대한 저항성 비교

	Hardness ^b	Taber Abrasion ^c		NBS abrasion Index ^d , pct.
		CS-17 Wheel, mg/1000rev	H-18 Wheel, mg/1000rev	
Hytrel 40D(92A)	3	100	800	
TPU-Ether 90A	6	No data	395	
Hytrel 55D	5	64	3540	
TPU-Ester 55D	2	80	1200	
Hytrel 63D	8	160	2300	
Hytrel 72D	13	66	4900	

^a Properties were measured on injection-molded test specimens.

^b ASTM D 2200.

^c ASTM D 1044.

^d ASTM D 1630.

Table 8. 실온에서의 전기적 성질

Polymer	Thickness (in.)	Dielectric Strength (volts/mil)	Dielectric Constant (100Hz)	Volume Resistivity (ohm-m)
Hytrel 4056	0.075	390	4.8	9.4×10^{10}
Hytrel 5526	0.075	390	4.2	2.4×10^{11}
Hytrel 6356	0.075	440	4.1	1.2×10^{12}
Hytrel 7246	0.075	430	3.6	1.7×10^{13}

2.5 Thermoplastic polyurethane elastomers

Thermoplastic polyurethane elastomers(TPU)는 polyurethane의 한 부분으로서 diisocyanate와 반응한 diol이 long chain인 경우 연질상, short chain

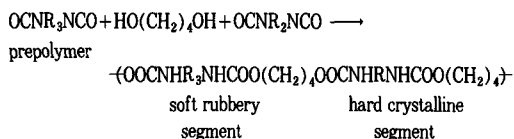


Fig. 12. TPU의 화학적 구조

인 경우 경질상이 되는 이상계(two-phase system)이다.

TPU는 diol의 형태에 따라 polyether type과 polyester type으로 나누어진다. polyester-based TPU가 일반적으로 보다 더 나은 물리적 성질을 지니며 같은 경도일 경우 polyether-based TPU가 낮은 온도에서 나은 성질을 지닌다.

TPU는 주로 자동차 분야에 널리 이용되며, tube, wire, cable coating, shoe sole, blown film, sheet 등으로 이용되어진다.

Table 9. 다른 고분자와의 마모에 대한 저항성 비교

Material	Weight Loss(mg)
TPU	0.4-3.2
lonomer	12
Nylon 6/10	16
Nylon 6/6	58
Impact PVC	89
Nylon 6	104
Natural rubber tread formulation	146
Styrene butadiene rubber, premium tread formulation	177
Styrene butadiene rubber, tread formulation	181
High impact polystyrene	545

^aCS-17 Wheel, 100g load, 5000 revolutions. From *Texin Urethane Elastomer; An Engineering Handbook*, courtesy of Mobay Corporation.

Table 10. TPU의 전기적 및 열적 성질

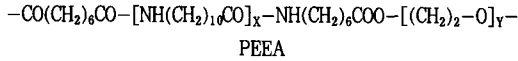
Property	Method	Conditions	Units	Values
Thermal conductivity	ASTM D 2214	—	Btu/(ft ²)(hr)(°F/in.)	1.7-2.3
Specific heat, 212°F(100°C)	DTA	—	Btu/(lb)(°F)	0.40-0.46
Heat of fusion	DTA	—	Btu/lb	1.75-6.60
Dielectric strength	ASTM D 149	Short time	V/mil	330-460
Volume resistivity	ASTM D 257	—	10 ¹² ohms-cm	2.0-50
Surface resistivity	ASTM D 257	—	10 ¹² ohms	3.0-120
Dielectric constant	ASTM D 150	60cps	—	5.75-6.50
		10 ³ cps	—	5.35-6.20
		10 ⁶ cps	—	4.90-5.15
Loss factor	ASTM D 150	60cps	—	0.125-0.224
		10 ³ cps	—	0.116-0.161
		10 ⁶ cps	—	0.223-0.326
Dissipation factor	ASTM D 150	60cps	—	0.0196-0.0354
		10 ³ cps	—	0.0191-0.0259
		10 ⁶ cps	—	0.0493-0.0652
Capacitance	ASTM D 150	60cps	μF	64.9-70.5
		10 ³ cps	μF	61.3-68.9
		10 ⁶ cps	μF	52.1-56.8

2.6 Polyamide thermoplastic elastomers

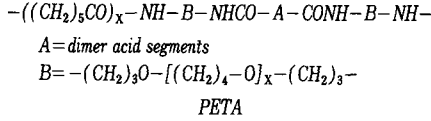
Polyamide elastomer는 amide chain에 연결된 polyester 또는 polyether가 연결상을 이룬다. 상용화

되어진 것으로는 polyetheresteramide(PEEA), polyetheramide(PETA), polyesteramide(PESA)등이 있다. 구조는 다음과 같다.

ATOCHEM



Emser Industries :



Dow :

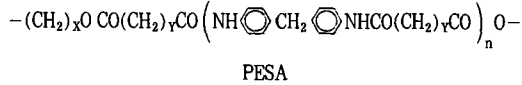


Fig. 13. 대표적 Polyamide thermoplastic elastomers

Thermoplastic polyamide elastomer의 성질은 경질상인 polyamide와 연질상인 polyester, polyether, polyetherester의 화학적 조성에 따라 좌우된다. Polyamide의 성분과 분자량에 따라 polymer의 용융점과 가공 온도가 결정되고 연질상이 무엇인지에 따라 낮은 온도에서의 유연성과 화학적, 용매에 대한 저항성에 영향을 준다. polyether 연질상인 경우 일반적

으로 낮은 온도에서의 유연성이 뛰어나고, polyester 연질상인 경우는 용매에 대한 저항성과 열, 산소에 대한 안정성이 우수하다.

물리적 기계적 성질들은 다음 표에 나타내었다.

주 응용분야로서는 열안정성과 용매에 강한 특성을 지녀 자동차 산업에 많이 이용되며, 앞으로 여러 산업 분야에 발전성이 크다. PETA는 유연성, 충격강도, 내마모성 등이 뛰어나고 가공성이 쉬워 많은 산업 분야에서 각광을 받고 있다.

Table 11. Polyamide elastomer의 종류

Trademark	Grade	Classification
Estamid ^a	95A	Polyesteramide(PESA)
PEBAX ^b	633	Polyetheresteramide(PEEA)
	6533	
	4033	
	3533	
	2533	
	6312	
	5512	
	5562	
	4011	
Grilamid ^c	ELY 60	Nylon 12 family
Grilamid ^b	ELY 20 NZ	Polyetheresteramide(PEEA) - Nylon 12 family
Grilon ^b	ELX 23 NZ	Polyetheramide(PETA) - Nylon 6 family

^a Dow Chemical USA.

^b ATOCHEM Inc.

^c Emser Industries.

Table 12. PESA의 물리적 기계적 성질

Property	ASTM Test	Units	Values
Durometer hardness	D 2240	Shore A	93
Specific gravity	D 792	-	1.14
50% Modulus	D 412	psi (MPa)	1590 (11.0)
100% Modulus	D 412	psi (MPa)	1960 (13.5)
300% Modulus	D 412	psi (MPa)	3260 (22.5)
Tensile strength	D 412	psi (MPa)	3930 (27.1)
Elongation at break	D 412	%	320
Tensile set	D 412	%	40
Compression set			
Method A	D 395A	%	1.8
Method B	D 395B	%	40
Tear strength			
Split	D 470	pli (KN/m)	180 31.5
Die C	D 624	pil (KN/m)	680 119
Clash Berg modulus	D 1043	°C	-40
Ross flex	D 1052	Cycles to failure	
			20,000
			25,000
Taber abrasion	D 1044	mg loss/ 1000rev.	
CS-17			4
H-18			89
H-22			60

Table 13. PEEA의 물리적 기계적 성질

Property	Units	Grade								
		6333	5533	4033	3533	2533	6312	5512	5562	4011
Density	g/cc	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.1	1.00	1.14
Hardness	Shore D	63	55	40	35	25	63	55	55	40
Taber abrasion	mg/100cycles	46	65	70	81	94	88	255	—	—
Tensile stress	MPa									
50% elong.		10.3	6	2.7	0.70	0.48	10.8	6.4	—	—
100% elong.		14.1	9.2	4.3	1.20	0.92	14.5	9.5	—	—
300% elong.		37.6	26.2	19.8	10.3	9.20	18.8	22.3	—	—
Break		51	44	36	34	29	52	48	51	32
Elongation	%	380	455	485	710	715	430	550	510	530
Torsional modulus	MPa									
20°C		80	43	—	—	—	90	55	81	35
-40°C		290	155	95	51	46	715	375	320	190
Compression set, Method A	%	5	10	21	54	62	5	15	—	—
Tear strength	kN/m	168	135	95	71	58	149	112	—	—
Demattia flex	mm									
20°C/100,000 flex cycles		5	3	2	2	2	—	—	—	—
-20°C//50,000 flex cycles		14	9	4.5	2.5	2.5	—	11	—	—
Coefficient of linear thermal expansion, -40 to 140°C	cm/cm/°C	14×10^{-5}	17×10^{-5}	19.5×10^{-5}	21×10^{-5}	20×10^{-5}	12×10^{-5}	13×10^{-5}	17×10^{-5}	17×10^{-5}

Table 14. PESA의 화학적 저항성

Chemicals	% Change Volume	% Change Weight	Chemicals	% Change Volume	% Change Weight
ASTM #1 oil	0.1 (0) ^a	0.1 (0.1) ^a	Diocetyl phthalate	— (1.8)	— (1.4)
ASTM #2 oil	0.2 (0.2)	0.3 (0.3)	Freon llB	19 (21)	26 (27)
ASTM #3 oil	0.6 (1.5)	0.6 (1.3)	Ethanol	19 (19)	12 (13)
ASTM ref. fuel B	14 (15)	10 (11)	Methanol	17 (14)	11 (20)
ASTM ref. fuel C	22 (20)	16 (15)	Gasohol	41 (40)	29 (29)
Transmission fluid	0 (.4)	0 (0.5)	n-Butanol	— (20)	— (14)
Brake fluid	29 (.5)	26 (0.2)	Toluene	38 —	30 —
Power steering fluid	(.5)	— (0.2)	Cellosolve acetate	— (30)	— (25)
Lithium grease	1.2 (.5)	1 (0.8)	5% NaOH	0.1 (0.9)	0.2 (0.7)
Skydrol	42 (31)	39 (29)	5% HCl	0 (1)	0.1 (0.8)

^a Total immersion at room temperature (23°C) for 7 days.^b Number in parentheses is data for annealed sample, 3hr 200°C, as per ASTM D 543.

열가소성 탄성체의 현황과 개발 동향

Table 15. PEEA의 용매에 대한 저항성

Chemical Agents	Test conditions Days/°C	PEBAX grades					
		6333	5533	4033	3533	2533	6333
10% Sulfuric acid	7/23°C	A	A	A	A	A	C
10% Caustic soda	7/23°C	A	A	A	A	A	C
50% Zinc chloride	7/23°C	A	A	A	A	A	C
Boiling water	7/100°C	A	A	A	A	A	B
SKIP detergent, 30g/17/95°C	7/100°C	A	A	A	A	A	B
KOH, 34° Baumé	7/70°C	A	A	A	A	A	C
Lookeed H55	7/121°C	A	B	C	C	C	A
Skydrol	7/121°C	B	C	C	C	C	C
ASTM Oil #1	3/100°C	A	A	A	B	B	A
	7/121°C	A	A	A	C	C	A
ASTM Oil #3	3/100°C	A	A	B	C	C	A
	7/121°C	A	A	B	C	C	A
Ethanol	7/23°C	A	A	A	B	C	B
Propanol	7/23°C	A	B	B	C	C	B
Butanol	7/23°C	B	B	C	C	C	B
Iso-octane	7/23°C	A	A	A	A	A	A
4-Star petrol	7/23°C	A	B	B	C	C	A
M 15 fuel	2/50°C	B	B	C	C	C	
Paraffin(kerosene)	7/23°C	A	A	B	B	C	A
Lamp oil(paraffin)	7/23°C	A	A	A	B	B	A
ASTM Fuel B	7/23°C	A	A	B	C	C	A
ASTM Fuel B	2/50°C	A	B	B	C	C	A
C fuel	2/50°C	A	B	B	C	C	A
Benzene	7/23°C	A	A	B	C	C	A
Acetone	7/23°C	A	A	A	A	A	A
Ethylene glycol	7/23°C	A	A	A	A	A	A
Methylethyl ketone	7/23°C	A	A	B	C	C	A
Methylene chloride	7/23°C	C	C	C	C	C	B
Trichloroethylene	7/23°C	B	B	C	C	C	B
Perchloroethylene	7/23°C	A	B	B	C	C	A
Freon 11	7/23°C	B	B	B	C	C	A
Freon R 22	7/45°C	B	C	C	C	C	B
Freon R 502	7/45°C	B	B	C	C	C	A

^a A, Little or no effect; B, moderate effect; C, severe effect.

3. 응용 분야

가공이 쉽고 생산비 절감 효과가 크기 때문에 응용 분야는 매우 다양하며 전 세계적으로 그 수요가 급증

Table 16. Polyamide TPE의 응용 분야

Application	General	Specific
Hose and tubing	Flexibility	Chemical resistance
	Elastic recovery	High temperature resistance
Wire and cable jacketing	Abrasion resistance	Impact strength
	Nonkinking characteristics	High temperature resistance
Seals and gaskets	Oil, chemical resistance	Low noise
		High temperature resistance
Bellow and boots	Mechanical properties	High temperature resistance
	Flexibility at low temperature	
Recreational ski boots, footballs and basketballs	Ozone resistance	
	Low density	Impact strength
Shoe sole	Ease of coloring	Low temperature resistance
	Ease of processing	Abrasion resistance
	Low hardness	Nonslip
	Flexibility at low temp.	Flex fatigue
	Flex fatigue	

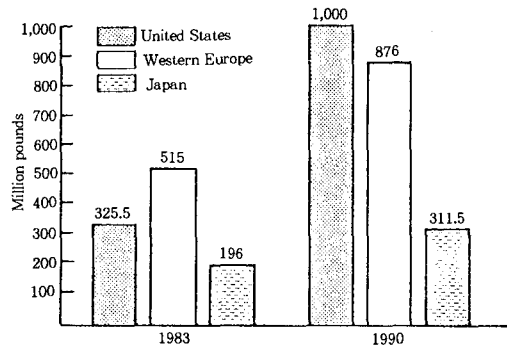


Fig. 14. TPE의 사용량

하는 추세이다.

주로 자동차, 신발, 전선 케이블, 집착제 분야에서 많이 쓰이며 앞으로 의료용, 섬유 업계에서 이용되어 지리라 예상되어진다.

3.1 자동차

주로 외장재로서 많이 이용된다. 가공성이 뛰어나

고 수명이 길며, 착색이 쉬워 1969년부터 TPU가 주로 많이 쓰이기 시작했으며, 매년 최소 4.5%의 성장률을 보여 왔다.

1970년대에 들어서면서부터는 다른 TPE도 쓰이기 시작했는데 종류에 따른 그 용도는 다음과 같다.

* styrenics-wired cable applications, bumper rub strips, holders and plugs etc.

* TPUs-filler panels, bumpers systems, door catch, buffers, bearing, sleeping units, brake systems, transmission conpligs, etc.

* olefinics-bumper cover, wire harnesses, air dams etc.

* copolyesters-gasoline tank caps, seat belt loading devices, door latch covers etc.

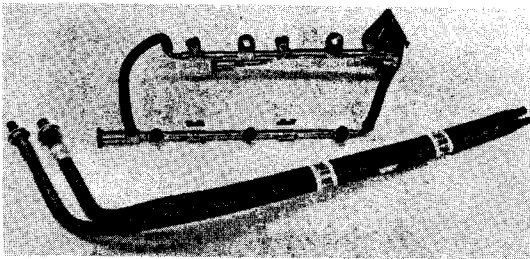


Fig. 15. TPE를 이용한 자동차 부품들 (fuel rail, fuel hose)

3.2 신 발

styrenic copolymer, TPU 등은 1970년대부터 널리 이용되어진 TPE이다. 가공이 쉽고, 유연성이 뛰어나며, 가격이 싸기 때문에 가황고무를 대신하여 shoe sole로 이용하게 되었다.

TPE가 신발 산업에 이용된 이유는 다음과 같은 장점 때문이다.

- * 사출에 의한 쉬운 가공성
- * 낮은 가격
- * 착색, 장식에 용이함
- * 낮은 온도에서 뛰어난 유연성을 지님
- * 얼음, 젖은 표면에서도 잘 미끄러지지 않음

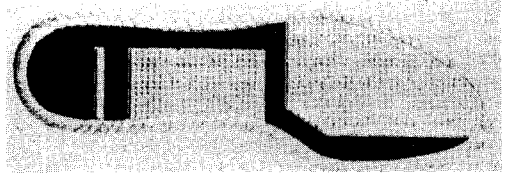


Fig. 16. TPE를 이용한 shoe sole

3.3 Wire & Cable

1970년대 중반부터 이용되기 시작하였으며 초기에는 주로 polyolefinic elastomer가 쓰였으며 TPU가 등장하면서 이를 대신하게 되었다.

가고 된 olefin의 경우 전기 절연성이 뛰어나고 packaging이 우수하여 주로 power cable에 주로 이용되며, 미국의 경우 1980년대에 들어서는 TPO, TPU, copolyester TPE의 생산량의 50%가 전선 산업에 소비되었다. 내유성도 지니고 있어 연료, 기름이 닿는 부분에서도 널리 쓰여지 있다.

3.4 Adhesives

styrenic elastomer가 주로 쓰이며, 1974년 미국의 경우 TPE 생산량의 12%가 접착제로 소비되었다.

접착제로서의 알맞은 점도와 충진성을 지니고 있어 널리 이용되어 지고 있다. hot melt형 접착제, 건축용 접착제, solvent cement 등으로 개발되었고 hot melt형의 경우 접착제 시장의 대부분을 차지하고 있다.

3.5 그 외 분야

그 외에 이용되는 분야를 종류별로 살펴보면 다음과 같다.

* styrenic-bath mats, door stops, refrigerator door seals, garden hose, billiard table cushions, bicycle cable coverings

* olefinics-pipe gaskets, medical gloves, washing machine hose, skate boots, skin diving fins and masks

* TPUs-textile machinery, gear, caster tires, animal ear tags

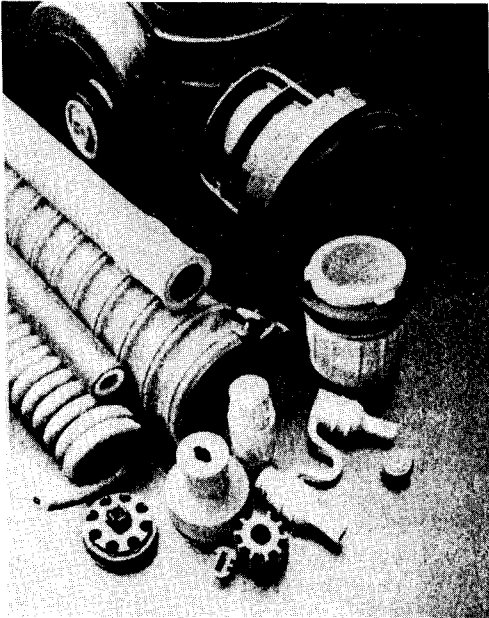


Fig. 17. TPE를 이용한 기계 부품들

* copolyeters-textile spinning wheels, shoe sole, bottle caps, air rifle parts

참 고 문 헌

1. J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, Science and Technology of Rubber, 2nd Ed., Academic Press, Inc., London (1994)
2. W. P. Gergen, N. R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder, Thermoplastic Elastomers, A Comprehensive Review, Chap. 13, Hanser Munich, Germany (1987)
3. H. F. Mark, N.M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 5, John Wiley & Sons, Inc, USA (1985)
4. J. F. Auchter, Outlook for TPE's in the 1980s, Shell Chemical Co. (1981)
5. B. M. Walker, and C. P. Rader, Handbook of Thermoplastic Elastomers, Van Nostrand Reinhold Company, USA (1979)
6. D. C. Miles, and J. H. Briston, Polymer Technology, Temple Press Books, London (1965)
7. W. Hoffman, Vulcanization and Vulcanizing Agent, Palmerton Publishing Co., New York (1964)

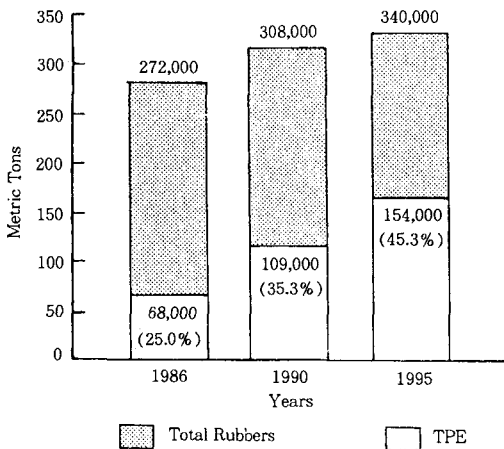


Fig. 18. 기계 부품으로 이용되는 TPE의 사용량