



올레핀/스티렌 열가소성 탄성체 및 올레핀/ α -올레핀 열가소성 탄성체

김동현[†] · 김현준 · 이범재*

한국생산기술연구원 청정공정센터

*충남대학교 정밀응용학과

접수일(2010년 7월 12일), 수정일(1차: 2010년 7월 21일), 게재확정일(2010년 7월 28일)

Olefinic Thermoplastic Elastomer and Styrenic Thermoplastic Elastomer

Dong Hyun Kim[†], Hyun Joon Kim, and Bum Jae Lee*

Cleaner Production Center, Korea Institute of Industrial Technology,

Hongcheon-ri, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chugnam, 331-825, Korea

*Department of Fine Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam National University,

Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 12, 2010, Revised July 21, 2010, Accepted July 28, 2010)

요약: 기존의 올레핀계 열가소성 탄성체와 스티렌계 열가소성 탄성체는 넓은 경도 범위, 양호한 내굴곡성, 낮은 밀도, 용이한 리사이클성 등으로 열가소성 탄성체 시장에서 가장 많이 사용되고 있으나, 기존 고무 대비 낮은 탄성과 낮은 사용 온도 등으로 그 사용에 제약을 받고 있다. 이를 극복하기 위하여 올레핀/스티렌 또는 올레핀/ α -올레핀 공중합체를 이용한 열가소성 탄성체의 개발이 이루어지고 있다. 본 논문에서는 해당 탄성체들의 개발 예와 특성들에 대해 소개하였다. 올레핀/스티렌과 올레핀/ α -올레핀 공중합체는 현재까지 여러 가지 단점을 안고 있지만, 향후 큰 가능성을 지닌 재료라 할 수 있다.

ABSTRACT: Olefinic thermoplastic elastomer and styrenic thermoplastic elastomer have broad hardness range, high flexibility, low density, and excellent recyclability. But, they are limited in applications due to their low elasticity and low operating temperature. To overcome these problems, olefin/styrene or olefin/ α -olefin copolymers have been developed. In this review, we described some examples of olefin/styrene or olefin/ α -olefin copolymer and introduced their properties. Although olefin/styrene or olefin/ α -olefin copolymer have various weaknesses, they have a great potential in the future.

Keywords: elastomer, olefin, α -olefin, styrene, copolymer, thermoplastic

I. 서 론

열가소성 탄성체 시장 규모는 2009년 기준으로 전세계적으로는 16조원, 국내는 1.1조원 규모이며, 2020년에는 전세계적으로 30조원에 달하는 거대 시장이 형성되리라 예상되고 있다.¹ 열가소성 탄성체의 주요 적용 용도로는 자동차부품, 의료용품, 접착제/실란트/코팅제, 전선케이블 자켓, 스포츠용품 등에 광범위하게 사용되고 있다.

이러한 열가소성 탄성체는 소재에 따라 올레핀계, 스티렌계, 아미드계, 에스터계, 우레탄계, PVC계 등으로 나눌 수 있으며 이 중에서 스티렌계 및 올레핀계 열가소성 탄성체는 범용으로 널리 사용되고 있다.^{2,3}

스티렌계 열가소성 탄성체는 가장 고무에 가까운 탄성체로

알려져 있으며 탄성을 부여하는 연질상(soft segment)와 강성을 부여하는 경질상(hard segment)로 이루어진 2-phase 구조를 지니고 있다. 대표적으로는 poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) (SBS), poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) (SIS), poly(styrene-*b*-ethylene-*b*-butadiene-*b*-styrene) (SEBS), poly(styrene-*b*-ethylene-*b*-propylene-*b*-styrene) (SEPS) 등의 수지가 널리 사용되고 있다. 스티렌계 열가소성 탄성체는 넓은 경도 범위, 양호한 내굴곡성 및 내마모성, 낮은 밀도, 용이한 리사이클성 등으로 열가소성 탄성체 시장에서 가장 많이 사용되고 있으며 전체시장의 약 40%를 차지하고 있다. 에어백커버, 자동차 웨더스트립, 전선피복재료, 필름, 접착제 및 각종 실란트 등에 다양하게 사용되고 있다. 또한, 사용 온도가 올라감에 따라 creep, 영구 변형 등의 결점이 나타나며, 낮은 내유성 및 낮은 탄성 유지 온도, 취약한 내후성 (SBS), 낮은 점착성과 도장성 그리고 고가 (SEBS) 등의 문제점을 안고 있다.

[†] 대표저자 E-mail: dhkim@kitech.re.kr

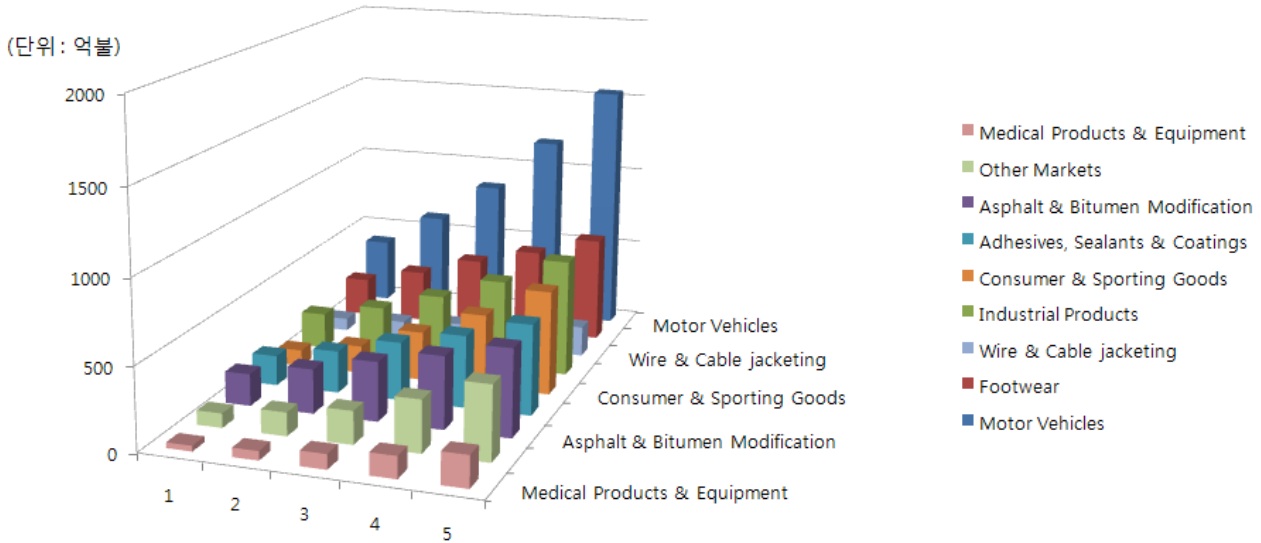


Figure 1. Market size as a function of use for thermoplastic elastomer.¹

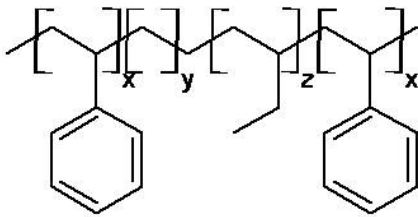


Figure 2. Structure of poly(styrene-*b*-ethylene-*b*-butadiene-*b*-styrene) (SEBS).

한편, 엘라스토머 중 가장 가벼운 비중을 가지고 있는 올레핀계 열가소성탄성체 중 대표적인 탄성체인 ethylene propylene diene monomer(EPDM)는 EPDM 고무의 연질상과 폴리프로필렌의 경질상으로 구성되어 있으며, 연질상은 열가소성 엘라스토머 특유의 고무 탄성을 발현하고, 성형 가공 시에는 경질상이 용융/가스화하여 독특한 성형 가공성을 발현한 후 다시 경화함으로써 소성 변형을 방지하는 기능을 나타낸다.

올레핀계 열가소성 탄성체는 넓은 경도 범위, 내후성, 낮은 가격, 각종 폴리올레핀 소재와의 높은 상용성, 용이한 리사이클링 등으로 널리 사용되고 있는 열가소성 탄성체로서 전체 열가소성 탄성체 시장의 약 35%를 차지하고 있다. 자동차 에어백 커버, 인테리어 스킨, 인스트루먼트 패널, 튜브, 파이프, 필름, PVC 대체재로서 사용되고 있으나, 낮은 탄성 및 내스크래치성, 취약한 내열성, 낮은 점착성 및 도장성, 실온에서의 플라스틱 거동 등의 단점이 있다.

II. 국내·외 기술개발 현황

스티렌계 열가소성 탄성체의 성능을 향상시키기 위한 연구는 해외를 중심으로 활발히 이루어지고 있으며, 이를 통해 기존 가황 고무 및 PVC 대체재로서 수요가 꾸준히 확대되고 있다. 스티렌계 열가소성 탄성체는 지금까지 리빙 음이온 중합 기술을 고도로 활용하여 폴리머 구조, 폴리머의 성능 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 최근에는 SBS, SIS 및 이에 수소첨가한 SEBS, SEPS에 대한 개질 연구가 이루어지고 있다. Kraton사의 경우 Shell사에 의해 최초로 개발된 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로부터 계속해서 새로운 블록 공중합체를 개발하고 있으며, 말레인산과 같은 극성 관능기를 도입해 접착성, 도장성을 위한 기술 개발 및 고분자량의 이소프렌 도입을 위한 기술 개발을 하고 있다. 일본 JSR사의 경우 기존 소재와의 접착성 및 가스 투과성 향상에 관한 연구를 시도하고 있으며, 다이셀화학 및 아론화성 등은 에폭시 도입을 위한 연구를 하고 있다. 이 외에도 블록공중합체가 아닌 제 3세대라고 부르는 랜덤형 SBR을 수소첨가한 HSBR이 개발되고 있다.

올레핀계 열가소성 탄성체는 자동차 산업을 중심으로 발전하고 있으며 가스 투과성, 내마모성 등이 우수해 가황 고무나 폴리우레탄이 사용되었던 밸브 및 커넥터 부품용 기술개발이 이루어지고 있다. 일본 JSR사 및 미국 Advanced Elastomer Systems사는 올레핀계 가교타입의 열가소성 탄성체를, 일본 Asahi Kasei Chemicals사는 에틸렌, 부타디엔, 스티렌 블록계의 열가소성 탄성체를 개발하여 공급하고 있다. 그러나 이러한 소재는 내열성, 내유성, 내구성 및 저밀도 측면에서는 유리하지만 고무로서의 기본 특성인 탄성과 응력 흡수성이 미흡하

며, 최근 자동차 내장 소재로서 요구되고 있는 내스크래치성 및 점착성 등의 신기능 부여에는 많은 제약이 따른다.

III. 에틸렌/스티렌 공중합체 및 에틸렌/ α -올레핀 공중합체

이러한 스티렌계 또는 올레핀계 열가소성 탄성체의 임계 성능을 극복하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있는데, 그 중의 하나가 에틸렌/스티렌 공중합체 및 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 이용한 탄성체 개발이다.

에틸렌/스티렌 공중합체에 대해 살펴보면 다음과 같다.^{4,8} 과거 전이 금속 촉매와 유기 알루미늄 컴파운드로 구성된 Ziegler-Natta 촉매 시스템을 이용한 에틸렌-스티렌 랜덤공중합체의 개발이 있었고, constrained geometric 구조를 지닌 complex, 즉 가교 메탈로센 형태의 Zr complex와 조촉매를 이용하여 스티렌 함량이 50 mol% 이하이고 정상적인 스티렌 사슬 (head-to-tail 구조)이 아닌 pseudo-랜덤 공중합체에 대한 연구가 있었는데 해당 공중합체는 입체 규칙성이 없다. 반면 -25 °C 이하의 극저온에서 specific crosslinked bisindenyl 형태의 Zr complex (racemic (ethylenebis(indenyl) zirconium dichloride))를 이용한 입체 규칙성을 지닌 alternating copolymer에 대한 연구가 있었으나, 분자량이 작고 조성분포가 매우 넓은 단점을 지니고 있다. 또한 스티렌 함량이 1~55 mol%에서 1~99 mol%까지 가능하고, alternating 구조를 지녔으며, 스티렌 사슬 구조가 아이소타틱 입체 규칙성을 지니고 있으면서 head-to-tail 구조이고, alternating degree가 70 이하인 에틸렌/스티렌 공중합체에 대한 개발이 있었다.

에틸렌/스티렌 랜덤 공중합체의 물리적 성질은 해당 공중합체의 분자량이 충분히 클 때 스티렌 함량에 의해 강한 영향을 받는다. 즉, 스티렌 함량이 20 mol% 이하일 때는 에틸렌 사슬에 의해 결정성 구조를 가지게 되고, 80~120 °C 수준의 내열성을 나타내게 되며 강한 기계적 물성을 가지게 된다. 반면에 스티렌 함량이 커지면, 결정성이 약화되고 아울러 내열성과 기계적 물성이 감소된다. 에틸렌/스티렌 alternating 구조에서 입체 규칙성이 있을 때, 결정성이 나타나나 결정화도나 결정화 속도에 있어서는 때때로 문제가 발생할 수 있다.

60 mol% 이상의 스티렌 함량을 지닌 공중합체의 경우, 많은 아이소타틱 스티렌 사슬들이 포함되나 아이소타틱 스티렌 사슬은 낮은 결정화 속도를 갖게 되어 내열성 수지로서 적용하는 데 어려움이 생긴다. 반면에 낮은 스티렌 함량을 가진 공중합체는 -60 °C 수준에서 내한성이 우수하다. 그러나 스티렌 함량이 늘어남에 따라 내한성은 약화되며 30 mol% 수준에서는 -10 °C 수준이 되며 50 mol% 수준에서는 내한성이 상온 수준이 된다. 스티렌 함량이 15~50 mol% 에서는 유연성과 응력 완화 성질이 PVC 수준으로 PVC 대체재로 사용 가능하다. 특히 vibration-damping 성질과 soundproofing 성질이 뛰어나나,

내열성과 내한성이 취약하고 이로 인해 그 자체로서 사용이 어려운 단점을 지니고 있다.

스트레치 필름으로 사용되었을 때는 스티렌 함량이 30~50 mol% 수준일 때 낮은 신장률 회복 성질을 보이거나 냉장 또는 냉동 조건에서는 매우 경직 된다. 더군다나 인플레이션 또는 압출 몰드를 이용한 가공 시 필름이 서로 달라붙는 경향을 보인다. 이러한 self-tack 성질로 음식 포장에서의 스트레치 필름으로의 적용가능성이 있다. 스티렌 함량이 40 mol% 이상인 공중합체의 경우, 인쇄성과 염색성이 우수하고 스티렌계 수지와와의 상용성이 향상된다. 반면 스티렌 함량이 20 mol% 이하인 경우 인쇄성과 염색성이 떨어지나, 올레핀계 수지와와의 상용성은 매우 뛰어나다.

랜덤 에틸렌/스티렌 공중합체들은 상기에서 언급한 바와 같이 조성에 따라 물리적 성질과 상용성에 있어서 뚜렷한 변화를 나타내며, 한 가지 조성에서는 여러 가지 성질들(내열성, 내한성, 응력 완화성, 유연성 등)을 동시에 만족시킬 수 없는 문제점을 지니고 있다. 이러한 문제점을 풀기 위해 서로 다른 조성을 지닌 에틸렌/스티렌 공중합체를 섞거나, 폴리올레핀을 섞거나, 가교시키는 연구개발이 이루어져 왔다. 그러나 조성이 서로 다른 에틸렌/스티렌 공중합체들은 본질적으로 서로 간에 상용성이 약하고, 불투명하게 되는 단점을 나타내며 기계적 물성도 떨어지게 되는 약점을 지니고 있어 응용에 제한적이다. 더구나 가교는 2차 성형이나 재활용이 불가능한 단점을 지니고 있고 생산 가격이 상승하는 경향을 나타낸다.

앞서의 에틸렌/스티렌 공중합체를 이용한 탄성체 개발의 대표적인 예가 미국의 Dow사와 일본의 전기화학의 개발 내용을 들 수 있다. Dow사의 Stevens 등은 INSITE 기술(하프 메탈로센 촉매의 일종인 CGC 촉매)을 이용하여 ethylene-styrene interpolymer (ESI) 공중합체를 개발하였다. 이 수지는 매우 특징적인 물성을 가지는데, 스티렌의 함량이 0~57 wt%의 경우, 결정성 열가소성 플라스틱/엘라스토퍼의 특성을 가지며, 유연성, 내마모성, 강인성, 인쇄성, 내creep성 등이 우수하고, 57~75 wt%를 포함하면 무정형 고무상의 특성을 가지고, 그 이상의

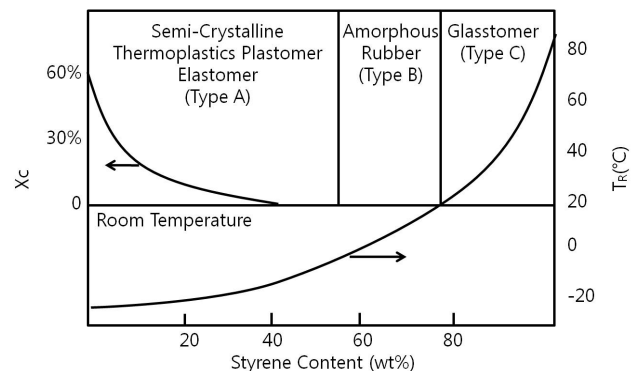


Figure 3. The states of ESI resin according to the styrene contents.

스티렌이 공중합되면 *glasstomer*의 특성을 지닌다. ESI는 특히 용융장력(*melt strength*)이 높고, 다른 가공조제들과의 상용성이 뛰어난 장점을 지니고 있으나, 연속적인 스티렌 단량체 도입 실패에 따른 낮은 탄성 및 PS 등과의 취약한 상용성 등의 한계로 상용화가 어렵다.

일본의 전기화학은 기능성 도입을 시도한 *ethylene-styrene polymer (ESP)*를 개발하고 있다. 전기화학의 ESP는 올레핀/방향족비닐컴파운드(스티렌)/디엔 공중합체와 그것의 조성물로서 분자량이 높은 탄성체를 얻을 수 있는 장점을 지니고 있으며 우수한 내스크래치성을 지니고 있으나 현재 파일럿 수준이다.

에틸렌/ α -올레핀 공중합체는 에틸렌과 1-hexene, 1-octene 등의 α -올레핀과의 공중합체를 의미한다. 에틸렌/ α -올레핀 공중합체는 유연하고 투명하며, 높은 강도를 지니고 있어서 범용의 필름, 포장재료 및 용기 등에 많이 사용되고 있다. 그러나 폴리오레핀계의 고분자가 가지고 있는 낮은 인쇄성과 취약한 코팅성을 동시에 지니고 있어서 코로나 처리와 같은 특수한 처리가 요구된다. 더군다나 LLDPE는 폴리스티렌과 같은 방향족 비닐 컴파운드 또는 극성 고분자와의 낮은 친화력을 가지고 있다. 이에 따라, 우수한 기계적 물성을 부여하기 위해서 고가의 상용화제를 추가적으로 투입해야 하는 단점을 지니고 있다.

IV. 맺 음 말

기존의 스티렌계 및 올레핀계 열가소성 탄성체는 여러 가지 우수한 성능과 가격 경쟁력으로 다양하게 이용되고 있으나, 해당 탄성체가 지니고 있는 고유의 물성 한계로 인해 이를 뛰어넘을 수 있는 새로운 개념의 탄성체 개발이 필요하다. 국내의 경우, 스티렌계 열가소성 탄성체의 경우 고가(고급) 등급은 대부분 해외에서 수입되고 있으며, 스티렌계 및 올레핀계에 대한 성능 향상을 위한 기술 개발은 대기업 및 가공 기업을 중심으로 한 응용 기술 개발 위주여서, 원천 소재 기술에 대한

연구는 매우 취약한 상황이다. 해외에서는 글로벌 화학 기업을 중심으로 기존의 열가소성 탄성체가 가지고 있는 한계 성능을 극복하려는 연구 개발이 활발히 이루어지고 있어서, 우리나라도 새로운 개념의 탄성체 개발에 대한 관심을 크게 가져야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. "World Thermoplastic Elastomers (TPEs) to 2013", The Freedonia Group, Cleveland, 2009.
2. M. Biron, "Thermoplastics and Thermoplastic Composites", Elsevier, Burlington, 2007.
3. K. Chiba, "Thermoplastic Elastomer", *Plastics Science*, **265**, 72 (2009).
4. S. S. Woo and H. J. Kim, "Advances in Metallocene Special Polymer Market", *Polym. Sci. Technol.*, **11**, 45 (2000).
5. M. Hamed, N. Lutzow, H. S. Betz, J. L. Duda, and R. P. Danner, "Thermodynamic Behavior of Ethylene-Styrene Interpolymers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3002 (2001).
6. J. Tang, W. Tang, H. Yuan, and R. Jin, "Mechanical Behaviors of Ethylene/Styrene Interpolymer Compatibilized Polystyrene/Polyethylene Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 4001 (2007).
7. W. Tang, J. Tang, H. Yuan, and R. Jin, "The Compatibilizing Effect of Ethylene/Styrene Interpolymer on Polystyrene/Polyethylene Blends", *J. Polym. Sci. Part B: Poly. Phys.*, **45**, 2136 (2007).
8. J. Tang, W. Tang, H. Yuan, and R. Jin, "Super-Toughened Polymer Blends Derived from Polypropylene Random Copolymer and Ethylene/Styrene Interpolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 190 (2009).