

고무/플라스틱 블렌드계 열가소성 탄성체

장 영 옥

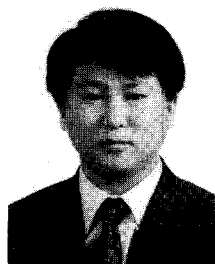
1. 서 론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 열가소성 플라스틱이 갖는 가공성을 가지면서 고무의 유연함과 탄성을 함께 갖는 소재로써 기존의 가류고무나 소프트한 플라스틱을 대체할 수 있는 소재로써 styrenic block copolymer, thermoplastic polyurethane, thermoplastic copolyesters, thermoplastic polyamide 및 고무/플라스틱 블렌드계 등이 있다. 이들은 고무사용량의 거의 절반이상을 차지하고 있는 타이어에는 사용이 제한되고 있지만, 굴곡 피로저항성, 내오존성, 내용제성 등이 우수하고 다양한 형태의 성형이 가능하여 탄성이 요구되는 자동차부품, 스포츠용품, 의료용소재, 기계부품 등과 같은 다양한 분야에 응용되고 있으며, 매우 빠르게 성장하고 있다. 국제합성고무생산자협회(International Institute of Synthetic Rubber Producers, IISRP) 등의 조사에 따르면, 전세계의 열가소성 탄성체 시장은 향후 5년간 5~7% 정도의 성장률을 나타내어, 2000년경에는 총사용량이 120만톤을 상회할 것이라고 한다. 표 1에 TPE의 주요 사용분야 및 성장률 전망을 나타내었다.

고무와 플라스틱의 블렌드를 이용한 TPE의 제조는 지난 20여년간에 걸쳐 활발하게 진행되어오고 있다.¹⁻⁴ 최초로 상품화에 성공한 블렌드계 TPE는 1981년 Monsanto사에서 개발한 EPDM고무와 폴리프로필렌과의 블렌드인 Santoprene®으로써 동적으로 가교된 고무상이 반결정성 플라스틱인 PP 연속상에 1-2 μm 크기로 미세하게 분산되어 있는 구조를 하고 있다.^{5,6} 이들은, 고무상이 가교되었음에도 온도를 높이면 용융되어 열가소성 플라스틱과 같은 가공성을 가지며, 냉각되면 가교된 분산 고무입자로 인해 고무탄성 등의 물성이 발현될 수 있게 된다. 블렌드에 의해 제조되는 열가소성 탄성체는

고무와 폴리에틸렌계 플라스틱간의 단순 블렌드 형태인 thermoplastic olefin(TPO)과 고무상이 가교된 thermoplastic vulcanizate(TPV 또는 elastomeric alloy라 부르기도 함)로 구분될 수 있는데, 실제로 기존의 열경화형 가황고무와 같은 특성을 나타낼 수 있는 소재는 고무상이 충분히 가교된 TPV이다. 본 고에서는 이들중 TPV에 대해 중점적으로 기술하고자 한다. 이들이 기존의 가류고무를 대체할 수 있는 소재라는 관점에서 비교할 때, 고무 공장에서 사용하여 왔던 기존 가공기계를 사용할 수 없고, 공정에 앞서 일반적으로 건조가 필요하며, 높은 온도에서 용융되며, 장시간 사용할 때 크리프가 일어나는 등의 단점이 있다. 그럼에도 불구하고 일반 고무와 달리 가교제 및 카본블랙 등과의 배합이 필요없이 바로 가공이 가능하여 성형사이클이 월등 짧고 보다 균일한 품질을 갖는 성형품을 제조할 수 있으며, 사출, 압출을 비롯하여 기존 고무에서는 불가능한 공정인 블로우 성형, thermoforming, heat welding 등 다양한 형태의 가공이 가능하며, 스크랩은 리사이클이 가능하다.

한편, 동적가교법(dynamic vulcanization)은 고무/플라스틱 블렌드에서 고무상의 가교도를 높이고, 미세한 분산상을 갖도록 하여 우수한 성능을 갖는 TPE를 제조하



장영옥

1983 한양대학교 화학공학과(학사)
1985 한양대학교 화학공학과(석사)
1987~1993 University of Akron(박사)
1993~1994 University of Akron, 박사후
1994 연구원
1994~현재 한양대학교 화학공학과 전임강사, 조교수

Thermoplastic Elastomers Based on Rubber/Plastic Blends

한양대학교 화학공학과(Young-Wook Chang, Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 1271 Sadong, Ansan, Kyunggi-do 425-791, Korea)

표 1. World's Market for Thermoplastic Elastomers

(unit : millions of lb)

	Average annual-growth		
	1995	2000	1995-2000
Motor vehicles	798	1,133	7.3%
Footwear	503	593	3.3
Industrial machinery & equipment	463	653	7.1
Consumer products	236	346	8.0
Wire & cable	130	165	4.9
Medical products	99	174	11.9
Construction	62	90	7.7
Other	44	64	7.8
Total	2,335	3,218	6.6%

Source : Freedonia Group (Chemical & Engineering News, p. 10, August 5, 1996).

는 효과적인 방법으로써, 이는 고무의 가교반응이 고무와 가교제가 혼합된 후 일정한 온도와 압력에서 성형되는 중에 일어나는 일반 가황고무의 경우와 달리 고무와 플라스틱을 용융혼합하는 과정에서 가교가 이루어진다.¹ 이러한 동적가교법과 함께 반응블렌드법을 비롯한 상용화기법이 발전됨으로써 다양한 플라스틱과 고무의 블렌드를 이용한 TPE의 제조가 시도되었으며, 1980년대 후반에만 평균 1년에 60여종의 새로운 고무/플라스틱 블렌드계 TPE가 보고되었다.⁴ 본 고에서는 이와같은 고무/플라스틱 블렌드계 TPE의 구조, 물성, 가공성 등의 제반특성에 관해 간략히 기술하고자 한다.

2. 동적가교

동적가교법은 1960년대 Gassler와 Haslett에⁷ 의해 고무강인화 플라스틱의 제조에 처음으로 적용되었다. 이들은 고무, 플라스틱, 가교제를 한꺼번에 넣고 높은 온도에서 용융혼합시키는 과정에서 고무상이 가교되며, 제조된 블렌드는 용융가공성을 유지할 수 있음을 발견하였다. 1970년대 초 Fisher는^{8,9} 고무가 플라스틱에 비해 과량으로 혼합되는 조성을 갖는 EPDM/PP 블렌드에서 동적가교법을 이용하여 고무를 부분가교시킴으로써 연결상의 고무/플라스틱 블렌드를 제조하였다. 이후, 동적가교법은 Monstanto사의 A. Y. Coran을 비롯한 여러 연구자들에 의해 더욱 체계화되었으며, 이들은 플라스틱이 용융될 수 있고 고무가 가교반응을 일으킬 수 있을 정도로 충분히 높은 온도에서 플라스틱과 고무를 충분히 혼합한 후, 고무에 대한 가교제를 첨가하고, 고무상이 완전히 가교될 때까지 계속 혼합함으로써 우수한 물성을 갖는 TPE를 제조하였다.

고무상의 가교는 종래의 열경화성 타입의 고무에 사용하는 가황시스템인 황, 폐놀수지, 과산화물 및 가교촉진

표 2. Effect of Crosslinking on Properties of Rubber/Thermoplastic Compositions

Property	Composition A		Composition B	
	Uncross-linked	Cross-linked	Uncross-linked	Cross-linked
Percent gel	—	96.6	—	—
Crosslink density(mol/cm ³)	0	5.1×10^{-5}	—	—
Hardness(Shore A)	—	—	81	84
Ultimate tensile strength(MPa)	5.8	17.7	4.0	13.1
Ultimate elongation(%)	300	260	630	430
Stress at 100% strain(MPa)	4.3	9.9	2.8	5.0
Young's modulus(MPa)	10.5	56.9	—	—
Tension set(%)	—	—	52	14
Compression set(%)	—	—	78	31
Swell in ASTM No. 3 oil(%)	—	—	162	52

Composition A : NR, 60 ; PP, 40.

Composition B : EPDM, 91.2 ; PP, 54.4 ; extender oil, 36.4 ; carbon black, 36.4.

제 등으로 이루어지며, 고무/플라스틱의 조합에 따라 적절한 가교시스템이 선택되어질 수 있다. 고무와 플라스틱 간의 혼합은 높은 전단력을 가할 수 있는 cam type rotor가 장착된 내부혼합기 또는 이축압출기를 사용하여 이루어지며, 고무의 가교반응의 진행은 토오크의 변화나 혼합에너지 monitoring함으로써 쉽게 확인할 수 있다.

동적가교에 의해 제조된 고무/플라스틱 블렌드를 단순 고무/플라스틱 블렌드인 TPO와 비교하여 보면, 이들은 모두 고무상이 플라스틱상에 분산된 모폴로지를 갖고 있으나, TPV는 TPO에 비해 고무상의 가교도가 훨씬 높으며, 구성성분인 고무상과 플라스틱상간의 계면간 접착력이 좋다. 충분히 가교된 고무상이 플라스틱 연속상에 미세하게 분산된 TPV는 단순 블렌드인 TPO에 비해 ① 인장강도 ② 탄성회복력(tension set 또는 compression set의 역으로 나타냄) ③ 고온에서의 물성 ④ 내용제성 ⑤ 굴곡 피로저항성 ⑥ 가공성 등에서 우수한 물성을 나타낸다. 표 2에 NR/PP, EPDM/PP TPE에 있어 고무상의 가교유무에 따른 물성의 차이를 나타내었다.^{10,11}

3. 구조와 물성

3.1 모폴로지

고무/플라스틱의 블렌드로부터 제조되는 TPE의 고무 탄성과 가공성은 고무입자가 어떻게 플라스틱에 분산되어 있는가에 의존하게 되며, 이러한 모폴로지는 고무/플라스틱의 조성, 혼합방법, 가교방법 등에 의해 달라지게 된다. 동적가교법을 적용하면 블렌드에서 고무의 조성이 충분히 과량인 -예를 들어, 고무/플라스틱의 조성이 80/20인 경우에도, 혼합중 가교되는 고무상이 높은 전단응력을 받게 됨으로써 잘게 부서지게 되어 major component인 고무상이 minor component인 플라스틱상에 분

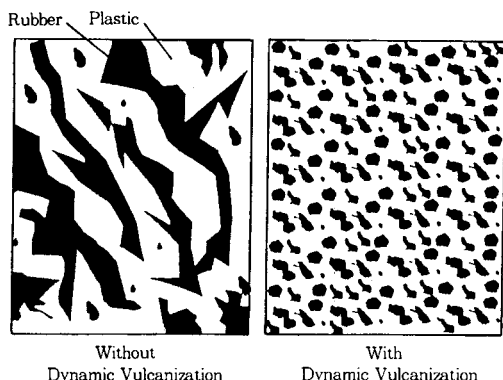


그림 1. Effect of dynamic vulcanization on phase morphology.

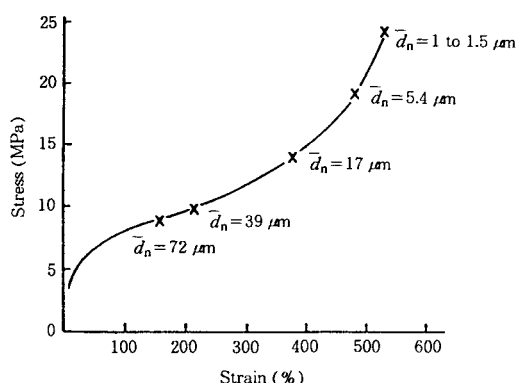


그림 2. Variation of ultimate stress and ultimate elongation with crosslinked rubber-particle size. X indicates failure of specimen.

산되는 모폴로지를 가지게 된다. 그림 1에 동적가교법이 적용된 경우와 그렇지 않은 경우의 모폴로지를 나타내었다. 또한, 여타 고분자 블렌드에서와 마찬가지로 구성성분의 용융점도의 차이, 표면에너지의 차이가 적을수록, 또 적절한 상용화제를 설계함으로써 미세한 분산상을 얻을 수 있다. 분산입자의 크기와 기계적 물성간의 상관관계를 그림 2에 나타내었다.¹² 고무입자의 크기가 충분히 작을수록 기계적 물성이 향상된다는 것을 알 수 있다.

3.2 가교시스템의 영향

고무상을 충분히 가교시키고 원하는 물성을 얻기 위하여는 적절한 가교시스템을 선택하여야 한다. 예를 들어, EPDM/PP 블렌드의 경우 고무의 가교제로서 과산화물을 사용하는 경우, 가교과정에서 연속상인 PP의 사슬분해반응이 일어나 물성이 취약해지고, 만약 가교제의 함량을 줄이게 되면 고무상의 가교도가 충분치 못하여 탄성적 특성이 미흡해지게 된다. 한편, 가황시스템을 도입하게 되면 시간이 지날수록 분산된 고무상이 다시 응집되어 일관된 가공성을 나타내지 못하게 된다. 하지만, 페놀계 가교제를 도입하게 되면 고무상에 가교를 집중시킬 수 있고,

표 3. Effect of Crosslinking Agent on Properties of EPDM/PP (60/40) Compositions

Property	Crosslinking agent			
	None	Sulphur	Dimethyl-phenolic	Peroxide
Hardness(Shore D)	36	43	44	39
Ultimate tensile strength(psi)	720	3530	3710	2300
Stress at 100% strain(psi)	700	1160	1410	1170
Ultimate elongation(%)	190	530	350	420
ASTM No. 3 oil swell(%)	disintegrated	194	109	225
Compression set(%) 22h/100 °C	91	43	24	32

표 4. Effects of Curatives on Processibility

Extrusion conditions, °C	Barrel temp., 193 °C		Barrel temp., 216 °C		Barrel temp., 232 °C	
	Phenolic curative	Sulfur curative	Phenolic curative	Sulfur curative	Phenolic curative	Sulfur curative
Extrudate temperature	197	203	218	218	232	234
Output rate, g/min	199.5	201.8	186.0	189.0	182.5	171.2
Surface appearance at normal take-off rate	smooth	rough	smooth	smooth	smooth	smooth
Surface appearance at maximum drawdown	smooth	v.rough fractured	smooth	rough	smooth	v.rough
Area drawdown ratio	3.0	1.9	>6.8	4.1	6.8	3.7
Odor	mild	mild	mild	H ₂ S odor	mild	offensive

혼합중 in-situ로 EPDM과 PP사이에 그래프트 공중합체의 형성을 유도함으로써 고무와 플라스틱간의 계면인력을 증가시킬 수 있다. 즉, PP가 dimethylolactylphenol과 반응하여 측쇄에 관능기를 갖게 되며, 이들이 고무인 EPDM과 반응함으로써 계면접착력을 향상시킬 수 있게 된다.¹¹ 가교제의 선택에 따른 제반물성과 가공성의 변화를 표 3과 4에 각각 나타내었다. 페놀수지 가교제를 사용한 경우가 물성과 가공성이 우수한 것을 알 수 있다.

3.3 가교밀도의 영향

고무상의 가교밀도가 물성에 미치는 영향을 그림 3에 나타내었다. 인장강도는 가교밀도가 클수록 선형적으로 증가되지만, 탄성회복력을 나타내는 tension set은 어느 이상의 가교밀도에서는 더 이상 변화되지 않는다.¹² 즉, 우수한 탄성회복력과 기계적 물성을 나타내기 위해서는 고무상의 가교밀도가 충분히 높아야 하므로, 구조와 분자량 등의 구조적 요인을 고려하여 고무성분을 선택하여야 한다. 즉, 어떤 고무의 분자량 분포가 넓고 분자량이 낮으면, 비록 일정 전단력하에서 플라스틱과의 혼합효과는 좋아지더라도 효과적인 가교를 형성하지 못하게 되어 물성은 오히려 저하될 수 있다.

3.4 가소제 및 Filler의 영향

오일의 첨가는 블렌드를 보다 소프트하게 함으로써 가공성 및 탄성회복력을 향상시키는 효과를 가져올 수 있다. 즉, 용융상태에서 오일은 전체적으로 골고루 분포되

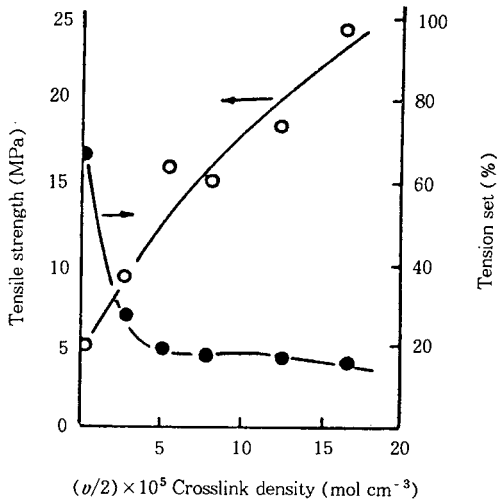


그림 3. Influence of crosslink density on tensile strength and tension set.

어 점도를 저하시켜 가공을 용이하게 하지만, 냉각되어 연속상인 플라스틱이 결정화되는 과정에서, 대부분의 오일은 고무상으로 흡수된다. 그러나, 일부 오일은 연속상인 플라스틱의 비결정 영역에 존재함으로써 TPE의 탄성을 향상시키는 역할을 하게 된다. 최근, Ellul 등은 이소옥틸탈레이트와 같은 에스테르계 가소제 등을 첨가함으로써 PP/EPDM TPV의 저온특성을 개선시킬 수 있다는 것을 발견하였다.¹³

열경화성 고무의 경우 자체적으로 충분한 강도를 갖지 못하기 때문에 카본블랙을 비롯한 보강제를 첨가하지만, TPE의 경우에는 연속상인 열가소성 플라스틱 자체가 충분한 강도를 갖고 있기 때문에 보강효과를 목적으로 충전제가 첨가될 필요는 없으며, 특정한 색깔을 내기 위하여 때때로 첨가된다. 한편, 단섬유를 충전제로 첨가하여 인장강도, 인열강도 등을 향상시킬 수 있다는 연구결과가 보고되고 있다. 이때, 섬유의 배향성, 수지와 섬유간의 계면접착력, 섬유의 첨가방법 등이 물성을 결정하는 주요 요인이 된다.^{14,15}

4. TPV의 종류와 특성

블렌드계 열가소성 탄성체의 제조는 이론적으로는 모든 고무/플라스틱의 조합으로 이루어질 수 있지만, 실제적으로는 고무와 플라스틱간의 상용성, 용융혼합시 수반될 수 있는 고무의 열화 등의 문제로 인해 그 조합이 제한된다. 하지만, 다양한 상용화방법이 도입됨으로써 점차 다양한 고무/플라스틱의 조합이 가능해지고 있고, 불포화도가 높은 고무에서 특히 문제가 되는 고무의 열화문제

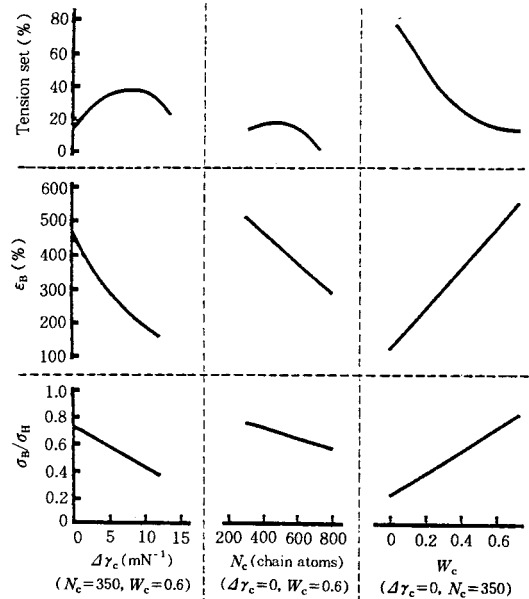


그림 4. Variation of properties with parameters of elastomer and thermoplastic. Symbols: σ_B , tensile strength of composition; σ_H , thermoplastic tensile strength; ϵ_B , ultimate elongation; ϵ_S , tension set; $\Delta\gamma_C$, difference between elastomer and thermoplastic wetting surface tensions; N_C , minimum number of elastomer chain atoms for entanglement; W_C , thermoplastic weight fraction of crystallinity.

는 적절한 노화방지제를 첨가함으로써 어느정도 해결이 가능하다. 표 5에 TPV의 제조에 이용될 수 있는 고무/플라스틱의 종류와 적용 가능한 가교시스템을 나타내었으며, Coran과 Patel 등은¹⁶⁻¹⁹ 이들 고무/플라스틱의 블렌드에 있어 플라스틱상의 결정도와 고무상의 사슬 얽힘 정도가 클수록, 그리고 구성성분인 고무와 플라스틱 간의 표면에너지 차이가 작을수록 기계적 강도 및 신율, 탄성회복력 등이 증가되는 것을 관찰하였다(그림 4). 대표적인 TPV의 종류와 특성에 관해 간단히 살펴보기로 한다.

4.1 EPDM계 TPV

올레핀계 고무인 EPDM은 PE, PP 등과 혼화성이 좋으며, 고무상인 EPDM의 가교밀도가 충분히 높으면, 높은 온도에서도 매우 낮은 영구압축율을 나타낸다. 이러한 특성은 여타 블록 공중합체 형태의 TPE나 범용 열경화성 고무에 비해서 우수하며, 실링용으로 제조된 특수 neoprene고무, EPDM고무 등과도 견줄 만하다. 또한, 기존 열경화성 타입의 고무는 굴곡 피로저항성과 영구압축율을 특성은 한 쪽이 좋아지면 다른 한 특성이 저하되는데 비해, EPDM/PP TPV는 영구압축율이 작으면서도 굴곡 피로저항성이 특수한 열경화성 고무에 비해서도 월등히 높은 값을 나타낸다(그림 5).²⁰ 이러한, 우수

표 5. Rubber/Plastic TPVs

Rubber	Plastic									
	PP	PE	PS	ABS	SAN	PMM	APT	MT	PA	PC
IIR	P	P	P	S	S	P	P	P	P	P
EPDM	S,P,O	S	M-O	S	M-O	P	M-O	M-O	M-O	M-O
PTPR	P	S	P	P	P	S	M	M	P	
NR	P	M-M	M-M	M-M	M-M	M-M	M-M	M-M	M-M	M-M
BR	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
SBR	P	M-M	M	M-M	M-M	M	M	M	M	M
EVA	O	M-O	M-O	M-O	M-O	M-O	O	O	O	O
ACM	SO-S	SO-S	SO-S	SO-S	SO-S	SO-S	SO-S	SO-S	SO-S	SO-S
CPE	M-O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
CR	S	S	M-M	M-M	M-M	S	M	M-M	-	
NBR	M-O	M-M	O	O	O	M	-	M	M-M	

Curative symbols are : Methylphenolic(P) ; Bismaleimide (M) ; Bismaleimide-MBTS(M-M) ; Bismaleimide-peroxide(M-O) ; Organic peroxide(O) ; Organic peroxide-coagent(O-C) ; Accelerate sulfur(S) ; Soap-sulfur or sulfur donor(SO-S).

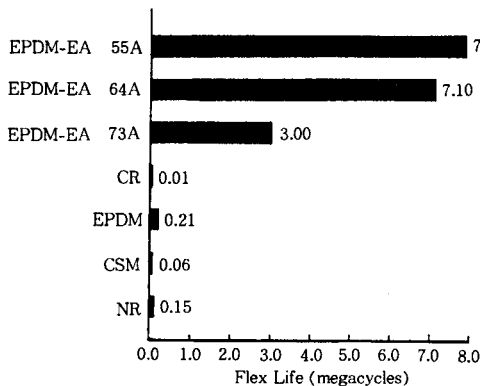


그림 5. Direct comparison of tensile flex fatigue of TPVs to that of thermoset rubbers, 100% extension, 100 cycles/min.

한 피로파괴저항성으로 인해 EPDM계 TPV는 diaphragm, peristaltic tubing, automotive rack-and-pinion steering rear boots 등의 분야에 응용될 수 있다. EPDM/PP TPV는 내열성이 우수하여 단기간 동안에는 150 °C에서도 정도와 인장강도가 유지되며, 125~135 °C 범위에서는 장기간 사용이 가능하다. 그림 6에 높은 온도에서 시간에 따른 신율의 변화를 나타내었다. 또한, 이들은 저온특성이 우수하여 -60 °C 정도의 낮은 온도에서도 유연함을 유지할 수 있다. 산, 알칼리, 염용액 등에 대한 내성이 높으며, 탄화수소계 용제에서의 팽윤이 문제가 되지만 열경화성 EPDM고무보다는 훨씬 작으며, 네오프렌고무와 견줄 정도이다. 하지만, 이들은 할로젠화 탄소나 발연황산 등에는 매우 취약하다.

4.2 NBR계 TPV

NBR과 폴리올레핀계 블렌드는 극성기의 차이로 인한 구성성분간의 비상용성을 극복하여야 하는 블렌드시스템이다. PP를 반응성이 우수한 말레산무수물로 변형시켜

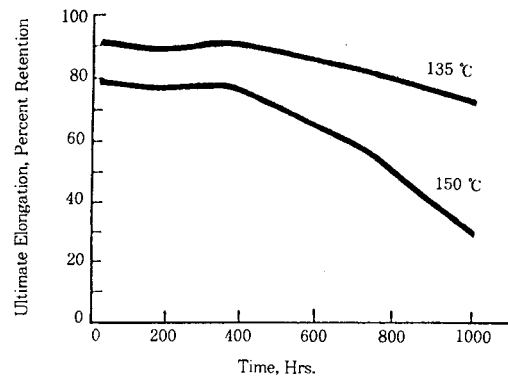


그림 6. Retention of ultimate elongation as a function of time.

표 6. Comparison of Resistance of EPDM/PP and NBR/PP to Fluid Media^a

Fluid/conditions ^b	(EPDM/PP)/(NBR/PP)			
	Weight change (%)	% Retention ultimate elongation	% Retention ultimate tensile strength	% Retention 100% modulus
ASTM no. 1 oil, 100 °C	17.3/-13.2	87/103	82/120	94/113
ASTM no. 2 oil, 100 °C	33.4/-4.2	81/104	78/118	95/108
ASTM no. 3 oil, 100 °C	48.4/-0.3	70/85	71/90	93/94
Isooctane, 23 °C	18.9/-10.6	83/104	77/99	84/88
Isooctane/toluene(70/30), 23 °C	33.6/17.1	77/67	74/67	78/81
Isooctane/toluene(50/50), 23 °C	18.3/17.7	75/67	76/67	79/81
Turpentine, 23 °C	50.5/6.2	77/85	70/77	82/893

^a Both EPDM/PP and NBR/PP have 80 Shore A hardness.

^b One week, total immersion, ASTM D471.

고 이를 아민을 말단기로 갖는 NBR과 혼합함으로써 혼합 중 in-situ로 블록 공중합체의 생성을 유도하는 방법과 PP를 페놀수지로 변형시켜 이들이 NBR의 시아노기와 반응하여 그라프트 공중합체를 형성하도록 하는 반응상용화 기법이 제안되었다.^{21,22} 이와같은, 적절한 상용화기법과 동적가교법을 조합하여 제조된 NBR/PP계 TPV는 1984년 Monsanto에서 Geolast[®]란 이름으로 상품화에 성공하였으며, EPDM/PP TPV와 비슷한 정도, 인장물성, 영구압축율 특성 등을 나타내면서, 탄화수소계 용제에 대한 내팽윤성이 훨씬 뛰어나다. NBR/PP TPV의 내유성을 EPDM/PP TPV와 비교하여 표 6에 나타내었다. 하지만, EPDM계 TPV와 비교하여 NBR의 높은 유리전이온도와 불포화기로 인하여 저온특성 및 열노화특성이 저하된다.

4.3 NR계 TPV

천연고무는 PP와 같은 올레핀계 플라스틱과 상당수준의 혼화성을 가져, 상용화제를 사용하지 않고도 동적가교에 의해 1 μm 이하 크기의 미세 모폴로지를 갖는 TPV를 얻을 수 있으며, 대표적인 것은 NR/PP 블렌드로부터 제조된 TPNR(thermoplastic natural rubber)이다.^{23,24}

표 7. Gas Permeability of TPVs

Description	Rubber/ Plastic	Air permeability ^a	Oxygen transmis- sion rate ^b	WVTR ^c
EPDM-based TPV(shore A 65)	EPDM/PP	7.0	2227	2.44
Butyl-based TPV(shore A 60)	Butyl/PP	2.0	436	1.23
Butyl-based TPV(shore A 65)	Butyl/PP	0.3	123	0.57
Reference thermoset butyl rubber bladder compounds (shore A 55)	Butyl/-	0.3	77 to 127	0.37 to 0.62

^a ASTM D 1434 ; unit = $10^9 \text{ m}^3 \times \text{m} \text{ (at STP) / m}^2 \times \text{day} \times \text{KPa}$ at 23 °C.

^b ASTM D 3985 ; unit = $\text{cm}^3 \times \text{mm} / \text{m}^2 \times \text{day}$ at 23 °C (50 to 75 % relative humidity).

^c ASTM F 1249 ; unit = $\text{g} \times \text{mm} / \text{m}^2 \times \text{day}$ at 23 °C (90 % relative humidity).

NR을 사용할 때 주의할 점은 플라스틱과의 용융혼합시 또는 가공시 NR이 쉽게 열화될 수 있으므로 노화방지제를 첨가할 필요가 있으며, 가교시스템도 열에 의해 보다 안정한 sulfur donor, 우레탄가교, 페놀가교시스템 등을 사용하여야 한다. NR계 TPV는 특히 도장성 및 접착성이 좋으며, 불포화도의 반응성을 이용하여 화학적 변성이 용이하다.²⁵ TPNR은 NR의 장점인 strain-induced crystallization은 나타나지 않으나, 오존저항성이 뛰어나, 운동화, 스포츠 용품, 유리창 밀봉, 호스, 벨로우즈, 마운팅 등에서 사용될 수 있다. 천연고무의 불포화기 중 일부가 에폭시화된 개질 NR을 사용함으로써 내유성을 향상시킨 TPV도 보고되고 있다.²⁶

4.4 Butyl 고무계 TPV

PP/부틸고무 블렌드는 가스나 수증기에 대한 우수한 차단성(기밀성)을 갖고 있어 주로 의약제통이나 자동차용도로 사용되고 있다. 부틸고무계 TPV의 가스투과특성을 다른 재료와 비교하여 표 7에 나타내었다. 또한, 이소부틸렌공중합체를 이용한 TPV는 뛰어난 장기적 열안정성을 나타낸다.^{27,28} 즉, 고무상에 있어서의 열노화가 가교밀도를 높이는 방향으로 진행되는 경우 유연성과 신축성이 현저히 감소하게 된다. 부틸고무의 경우 열에 의한 노화시 사슬 끊어짐이 주로 일어나며, 인장강도는 고무상의 열노화에 거의 무관하게 연속상인 플라스틱상의 성질에 의존하므로, 결과적으로 장기적으로 열에 노출되는 조건에서도 강도 및 유연성 등을 유지할 수 있게 된다.

4.5 기타

고무/플라스틱 블렌드를 이용한 TPV의 제조에 있어서 분산상으로써 서로 다른 두 종류의 고무를 도입하거나, 연속상으로써 두 종류의 플라스틱을 사용함으로써 물성의 다양화를 도모할 수 있다. 예를 들자면, 고무상으로써 EPDM과 부틸고무 또는 EPDM과 할로젠화 부틸고무를 함께 사용함으로써 열노화 특성, 성형 특성, 표면 특성 등을 개선시킬 수 있으며,^{29,30} 할로젠화 부틸고무와 CR,³¹ EPDM과 NBR³² 등을 조합시킴으로써 기계적 물성의 최적화와

함께 내유성 등을 향상시킬 수 있다. 이와 같은 3성분계 블렌드에서 한 성분은 다른 두 성분의 상용화제 역할을 하는 경우도 있다. 또한, 서로 다른 TPV를 블렌드함으로써 물성을 최적화시키고자 하는 시도도 보고되고 있다. 예를 들어, EPDM/PP TPV와 이에 비해 저온취약성이 낮은 NBR/PP TPV를 서로 블렌드함으로써 NBR/PP TPV의 다른 제반물성을 유지하면서 저온취약성을 개선할 수 있다. 보다 유연하며, 낮은 모듈러스 및 높은 반발탄성을 갖는 TPV를 제조하기 위해서 플라스틱 연속상으로써 저융점과 낮은 모듈러스를 갖는 EVA, ethylene methyl acrylate copolymer, very low density polyethylene 등의 수지가 사용되기도 한다.³³⁻³⁵ 또한, 극성기를 함유하는 에틸렌공중합체를 연속상의 일부로 사용함으로써, PVC나 비극성 올레핀계 플라스틱에의 접착력을 증가시킨 TPV의 제조도 보고되고 있다.³⁶

5. TPV의 가공특성

앞서 기술한 바와 같이, TPV는 기존 가류고무에서와 같은 혼련과정이 필요없이 성형이 가능하여, 가공공정상 에너지 및 시간이 대폭 절약되며, 다양한 성형공정이 가능하다. 특히, 다른 소재와의 다층압출 및 다중사출이 가능하여 기존 가류고무에서는 얻을 수 없는 다양한 복합형상의 제품을 정교하게 제조할 수 있다.

TPV에 있어 용융점도의 전단속도에 의존성과 온도 의존성을 그림 7과 그림 8에 각각 나타내었다. 용융점도는 가해지는 전단속도에 따라 급속히 감소되는 전형적인 non-Newtonian 특성을 가지는데, 특히, 낮은 전단속도에서는 연속상인 플라스틱에 비해 훨씬 높은 용융점도를 가지게 된다. 이는 플라스틱 연속상에 분산된 가교 고무 입자들의 상호작용에 기인하는 것이라고 생각된다.³⁷ 가공시 다이의 출구에서의 전단력은 0이 되므로 압출물의 점도는 대단히 높아지게 되어 압출가공, 블로우 성형, 칼렌더 가공, 필름성형 등의 공정에서 용융파탄, die swell 등을 억제할 수 있고 따라서 우수한 shape retention을 갖는 성형품을 제조할 수 있다. 또한, 높은 전단속도가 가해지는 사출공정에 있어서도 사출시 용융물의 점도가 충분히 낮기 때문에 금형에 충전이 용이하며, 금형에 충전이 이루어진 후에는 점도가 매우 높아지기 때문에 사출 성형품이 금형에서 쉽게 제거될 수 있다. 한편, 그림 8에서 보듯이 고무/플라스틱 블렌드에 있어 점도 변화는 온도에 따라서는 그리 민감하게 변하지 않기 때문에 비교적 넓은 온도범위에서 가공이 가능하다. EPDM-PP TPV에 있어 전형적인 사출 및 압출 공정 조건을 표 8과 9에 각각 나타내었다.

또한, EPDM/PP, NBR/PP 등의 TPV는 일반 가류

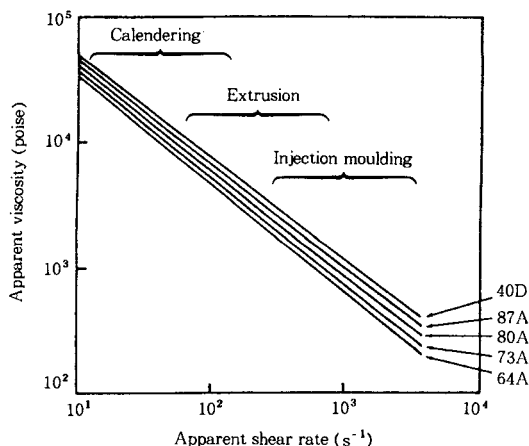


그림 7. Variation of viscosity with shear rate for different hardness EPDM/PP TPVs, 204 °C.

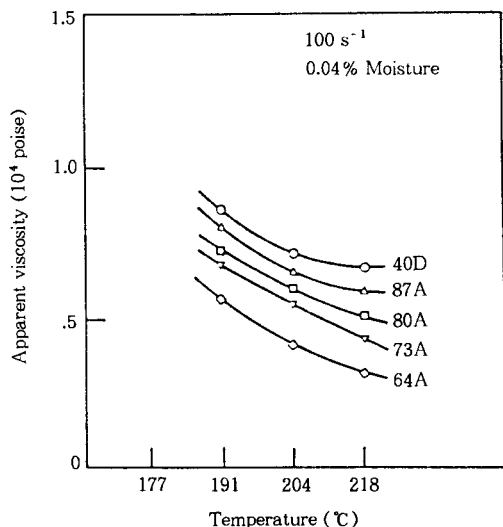


그림 8. Variation of viscosity with temperature for different hardness EPDM/PP TPVs, 100 s⁻¹ shear rate.

고무와 달리 대기중의 수분을 빠르게 흡수함으로써 최종 성형품의 표면에 기공을 형성시키거나, 표면을 거칠게 만드는 등의 부작용을 일으킴으로 가공공정에 적용하기 전 충분히 건조시켜야 한다(그림 9).

6. 결 언

지금까지 고무를 동적으로 가교시키며 플라스틱과 블렌딩함으로써 제조할 수 있는 열가소성 탄성체의 제반특성에 대해 알아보았다. 이들 블렌드계 TPE는 중합이 필요없이 기존의 알려진 소재를 이용하여 제조할 수 있고,

표 8. Injection Molding Conditions for EPDM/PP TPV

Rear-Zone Barrel Temperature, °C	180-220
Center-Zone Barrel Temperature, °C	205-220
Nozzle Temperature, °C	205-220
Mold Temperature, °C	20-65
Injection Pressure, MPa	35-140
Hold Pressure, MPa	30-110
Back Pressure, MPa	0.7-3.5
Screw Speed, rpm	25-75
Injection Speed	Moderate to Fast
Injection Time, s	5-25
Hold Time, s	15-75
Total Cycle Time, s	20-100

표 9. Extrusion Conditions for EPDM/PP TPV

Rear-Zone Barrel Temperature, °C	175-210
Center-Zone Barrel Temperature, °C	175-210
Front-Zone Temperature, °C	190-220
Adapter Temperature, °C	205-225
Die Temperature, °C	205-225
Melt Temperature, °C	205-225
Screw Speed, rpm	10-150

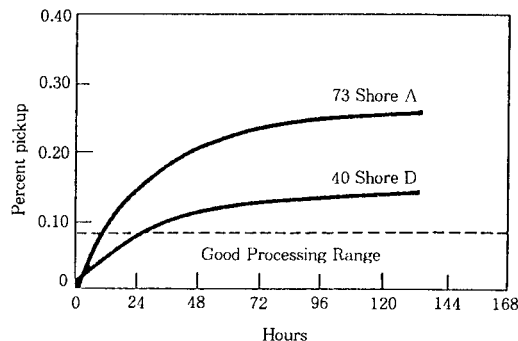


그림 9. Moisture absorption of different hardness TPVs as a function of time; 90% relative humidity; 23 °C.

가격면에서나 성능면에서 여타 블록공중합체형 TPV에 비해 뒤지지 않기 때문에 지속적으로 발전이 기대되는 소재이다. 향후, 내흡습성, 내열성, 내크리프 특성 등의 물성 향상과 함께, 생체적합성 등의 기능성이 부여된 TPE의 개발노력이 요구되며, 나아가 재활용 후에도 우수한 물성을 유지할 수 있는 기술의 개발도 꾸준한 관심을 가져야 할 것이라고 사료된다.

참 고 문 헌

1. S. Abdou-Sabet, R. C. Puydak, and C. P. Rader, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 476 (1996).
2. S. Abdou-Sabet and C. P. Rader, in "Rubber-Plastic Thermoplastic Elastomers", S. K. De and A. K. Bhowmick, Eds., chap. 6, Ellis Horwood, London, 1990.

3. E. N. Kresge, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 469 (1991).
4. S. Abdou-Sabet and R. P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 769 (1991).
5. G. E. O'Connor and M. A. Fath, *Rubber World*, **185**(3), 25 (1981).
6. G. E. O'Connor and M. A. Fath, *Rubber World*, **185**(4), 26 (1982).
7. A. M. Gessler and W. H. Haslett, U.S. Patent, 5, 037,954 (1962).
8. W. K. Fisher, U.S. Patent, 3,758,643 (1973).
9. W. K. Fisher, U.S. Patent, 3,806,558 (1974).
10. A. Y. Coran and R. P. Patel, U.S. Patent, 4,104,210 (1978).
11. S. Abdou-Sabet and M. A. Fath, U.S. Patent, 4,311,628 (1982).
12. A. Y. Coran, B. Das, and R. P. Patel, U.S. Patent, 3,130, 535 (1978).
13. M. D. Ellul, U.S. Patent, 5,290,886 (1994).
14. S. Aktar, P. P. De, and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5123 (1986).
15. D. Roy, A. K. Bhowmick and S. K. De, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 971 (1992).
16. A. Y. Coran and R. P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 141 (1980).
17. A. Y. Coran, R. P. Patel, and D. Williams-Headd, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 1063 (1982).
18. A. Y. Coran and R. P. Patel, U.S. Patent, 4,355,139 (1982).
19. A. Y. Coran and R. P. Patel, U.S. Patent, 4,409,365 (1983).
20. C. P. Rader and K. E. Kear, *Rubber Plast. News*, **14**(21), 26 (1985).
21. A. Y. Coran and R. P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 1045 (1983).
22. S. Abdou-Sabet, Y. L. Wang, and E. F. Chu, *Rubber and Plast. News*, p. 20, Nov. (1985).
23. D. J. Elliot, *NR Technol.*, **12**, 59 (1981).
24. A. J. Tinker, R. D. Icenogle, and I. Whittle, *Rubber World*, **199**, 25 (1989).
25. M. D. Ellul and D. R. Hazelton, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 582 (1994).
26. C. L. Riddiford and A. J. Tinker, paper no. 33 presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Pittsburgh, PA, Oct 9-12, 1990 ; abstract in *Rubber Chem. Technol.* **64**, 124 (1991).
27. R. C. Pudyak, D. R. Hazelton, S. Cartasegna, and L. Dogniez, U.S. Patent, 5, 021,500 (1991).
28. T. Ouhadi and D. S. T. Wang, "Development of Low Gas Permeable Thermoplastic Elastomers and their Applications", TPE Europe 91 Conf. Proc. Schotland Business Research, Inc. (*5th Int. Conf. Thermoplast. Elast. Mkt. Prod.*) p. 273, Oct. 22-23 (1991).
29. R. C. Pudyak, D. R. Hazelton, and T. Ouhadi, U.S. Patent, 5,073,597 (1991).
30. M. Komatsu, J. Baba, and N. Yamamoto, U.S. Patent, 4, 871,796 (1989).
31. R. C. Pudyak and D. R. Hazelton, U.S. Patent, 4,593,062 (1986).
32. A. Y. Coran and R. P. Patel, U.S. Patent, 4,409,365 (1983).
33. D. R. Hazelton and R. C. Pudyak, U.S. Patent, 4,639,487 (1987).
34. D. R. Hazelton and R. C. Pudyak, U.S. Patent, 4,894,408 (1990).
35. D. R. Hazelton and R. C. Pudyak, U.S. Patent, 4,978,717 (1990).
36. R. C. Pudyak, C. B. Schulman, and D. R. Hazelton, U.S. Patent, 5,403,892 (1995).
37. L. A. Goettler and J. R. Richwine, "Rheology and Processing of TPE", *4th Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, Orlando, FL, May 8-11 (1988).