



TPE의 特性과 開發動向

申 奉 燮 · 朴 相 郁*



1. 서 론

열가소성 탄성체(Thermoplastic Elastomer, TPE)의 개발에 관한 역사를 살펴보면 1958년 B. F. Goodrich사에 의하여 TPU가 개발되었고, 1960년대에는 Shell사에 의하여 styrene계 열가소성 탄성체가 소개되었다. 그 이후 Uniroyal사에 의하여 TPO가 개발되었으며, 1981년에는 Monsanto사에 의하여 EA (elastomeric alloy), 즉 NBR 고무와 PVC의 compound가 개발되었다. 개발 초기에 있어서 열가소성 탄성체의 주된 적용은 신발류였으나 근래들어, 특히 1990년대에는 자동차 부품과 고무의 대체 품목으로서 용도가 변화되었다. 1989년에 자동차용 부품으로서의 시장규모는 약 1억 8천만불 규모였지만 1994년에는 2억 5천만불로서 급격한 신장세를 나타내었다.

열가소성 탄성체의 1차적 개발목표는 고무의 대체를 목적으로 하고 있으며 2차적으로는 기존 고무가 적용되기 어려운 새로운 적용 부문에 대한 용도를 확대하는 것이고, 3차적으로 연질 plastic 소재를 대체함에 그 목적이 있다. 표 1은 열가소성 탄성체에 대한 고무의 대체 영역을 나타낸 것이다. 열가소성 탄성체는 다양한 특성을 가지고 있어 향후 대부분의

가황 고무를 대체할 수 있을 것으로 전망되며, 특히 탄성체 블렌드(EA)의 경우 matrix의 종류와 조성에 따라 매우 다양한 특성을 얻을 수 있다. 또한 열가소성 탄성체는 가황 고무에 비하여 경제적으로 많은 잇점이 있어 가황 고무의 영역을 매우 빠른 속도로서 대체되고 있다.

표 1. 열경화성 고무에 대한 열가소성 탄성체의 대체 가능 분야

열경화성 고무	TPO	SBC	EA	TPU	TPEE	TPAE
SBR	◎	◎	◎			
NR	◎	◎	◎			
IIR			◎			
EPDM		◎	◎			
CR			◎	◎	◎	
CSM			◎	◎	◎	
NBR			◎	◎	◎	
ECO(Epichloro- hydrin)			◎	◎	◎	◎
ABR(Acry- late)			◎	◎	◎	◎
Fluoroelas- tomer						◎

주 ; TPO : thermoplastic olefinic elastomer
 SBC : styrene block copolymer
 EA : elastomeric alloy
 TPU : thermoplastic urethanic elastomer
 TPEE : thermoplastic esteric elastomer
 TPAE : thermoplastic amideric elastomer

韓國신발研究所 新素材研究室 室長
 * 韓國신발研究所 所長

현재 열가소성 탄성체는 전세계 시장의 주요 공급 업체인 미국의 Monsanto사와 Exxon사가 TPO를 포함한 열가소성 탄성체 관련 시설과 조직을 통합한 AES(Advanced Elastomer System) 브랜드로 각종 규격의 열가소성 탄성체를 세계 각국 시장에 공급하고 있고, 현재 한국에도 AES-Korea를 통하여 각종 사출/압출 업체, 고무 대체품 업체에 열가소성 탄성체를 공급하고 있으며, 특히 국내 최대의 H 자동차 회사 등에 고유 물품 코드를 획득한 후 대량 공급되고 있다. 표 2는 현재 생산되고 있는 olefin계 열가소성 탄성체의 주요 생산회사 및 상표명을 나타낸 것으로 미국 Monsanto사의 olefin계 열가소성 탄성체인 Santoprene(범용 grade와 색상별, 경도별 grade 및 난연, 의약품, 스포츠용(신발류 포함), 가전용 등의 7가지 특수 grade)과 Dupont사의 Hytrel 및 AES의 Geolast, Vyram 등이 소개되고 있다.

아울러 열가소성 탄성체의 향후 연간 예상 소비량은 1995년을 기준으로 약 100만 ton에 이르며, 시장성은 26억 6천만불에 이른다. 이러한 재료는 40년전의 사용량에 비하여 연간 약 7~8%의 신장율을 기록하고 있으며, 1991년에 비하여 1995년의 경우 약 67%가 증가될 것으로 추정된다. 표 3은 미국과 유럽 및 일본의 시장 현황을 나타낸 것이다.

2. TPE의 분류

TPE(열가소성 탄성체)는 형태학적, 화학적 특성에 따라 표 4와 같이 분류할 수 있다. 한편 사용 재료에 따라 styrene계 열가소성 탄성체(thermoplastic styrenic block copolymer, SBC), olefin계 열가소성 탄성체(thermoplastic olefinic elastomer, TPO), urethane계 열가소성 탄성체(thermoplastic polyurethane, TPU), amide계 열가소성 탄성체(thermoplastic polyamide elastomer, TPAE), polyester계 열가소성 탄성체(thermoplastic polyester elastomer, TPEE) 등으로 구분된다.

표 2. 상업화된 TPE

분 류	제조/공급자	상 품 명
Elastomeric alloy	Advanced Elastomer Systems, L.P	Santoprene
	DuPont	Geolast
		Vyram
		Dytron
Copolyester		Trefsin
		Alcryn
	Akzo	Arnitel
	DuPont	Hytrel
Polyurethane	Eastman	Ecdel
	General Electric	Lomod
	Hoechst Celanese	Riteflex
	BASF	Elastollan
Polyamide	Dow Chemical	Pellethane
	B. F. Goodrich	Estane
	Imperial Chemical	Permethane
	Mitsui Nisso	Hiprene
	Mobay Corp.	Texin
	A. Schulman Inc.	Polypur
Styrene-diene	Thiokol	Plastothane
	Atochem	Pebax
	Emser Ind.	Grilamid
EPDM/polyolefin blend	Huels	Vestamid
	Shell Chemical	Kraton
	Concept polymers	C-Flex
	Dow/Exxon	Dexco
	Eni Chem. SA	Europrene
	Petrofina SA	Finaprene
	J-Von	J-plast
	Nippon Zeon	Quintac
Nitrile/polyvinyl chloride	Essochem	Vistaflex
	Europe SA	
	Research Polym. Inc.	Renflex
	Ferro Corp.	Ferreflex
	Ausimont	Dutral
	Himont	Dutralene
	J-Von	Hercuprene
	Mitsui	Milastomer
Nitrile/polyvinyl chloride	Nippon Petrochem.	Softflex
	A. Schulman Inc.	Polytrope
	Teknor Apex	Telcar
Nitrile/polyvinyl chloride	Alpha Chem. Plast	Vynite
	Nippon Zeon	Elastar
	Schuman/Mitsubishi	Sunprene

표 3. TPE의 시장 규모

구 분	시장규모(백만 £)			시장규모(백만 \$)		
	최 대	최 소	평 균	최 대	최 소	평 균
전세계						
1985	1,110.0	1,040.0	1,080.0	-	-	-
1990	1,470.0	1,030.0	1,370.0	2,000.0	1,600.0	1,870.0
1995	2,240.0	1,980.0	2,060.0	-	-	2,660.0
2000	-	-	3,640.0	-	-	-
북아메리카						
1985	-	-	-	-	-	-
1990	618	543.9	579.9	-	-	-
1995	963	791.8	891.6	-	-	-
미 국						
1985	392	325.5	358.8	-	-	-
1990	-	-	546.0	-	-	-
1995	-	-	799.0	-	-	-
유 럽						
1985	515.2	515.0	515.1	-	-	-
1990	617.4	533.1	565.5	-	-	-
1995	730.4	703.4	716.9	-	-	-
일본/극동						
1985	201.6	196.0	198.8	-	-	-
1990	308.7	250.9	279.8	-	-	-
1995	-	-	343.7	-	-	-

표 4. TPE의 일반적 분류

* Block copolymer
Styrene-dienes(styrenics, SBC)
Copolyesters(TPEE)
Polyurethanes(TPU)
Polyamides(TPAE)
* Elastomeric polyolefinics(TPO)
EPDM/polyolefin
Nitrile/polyvinyl chloride
* Elastomeric alloys(EAs) in thermoplastic matrix
EPDM/polypropylene
Nitrile rubber/polypropylene
Natural rubber/polypropylene
Butyl rubber/polypropylene

2.1 Styrenic Block Copolymer(SBC)

SBC는 균질상의 styrene과 butadiene 단량체의

음이온 중합법에 의해 제조되며 개시제로는 butyl lithium과 같은 단일 작용기 개시제 또는 1,4-dilithio-1,1,4,4-tetraphenyl-butadiene과 같은 이중 작용기 등이 사용된다. 개시제의 관능기에 따라 2단계 또는 3단계로 진행되는데, 3단계 반응은 음이온 개시제가 단량체와 적당한 용매의 존재하에서 탄소 음이온으로 형성되어 활성화된 개시제에 1차 투입된 styrene 단량체가 중합되고, 성장사슬 말단기는 활성화 영역을 가지며 butadiene 단량체가 반응성 사슬에 부가되어 block 공중합체가 형성되고 다시 2차 투입된 styrene 단량체가 개시제의 성장기간이 끝날 때까지 중합이 진행된다.

일반적으로 polystyrene의 조성이 20~40%의 범위에서 열가소성 탄성체의 특성을 얻을 수 있으며, SBC의 물리적 특성, domain의 크기 등은 단량체의

비, 분자량 등에 의해 결정되고, polybutadiene은 가교 특성과 탄성을 지배하는 요소로 작용하며 polystyrene의 조성은 경도와 탄성율에 많은 영향을 미친다. 이들은 신발, 사출성형품, 아스팔트 개질제, 그리고 수지 및 접착제의 개질제 등 다양한 용도에 사용되고 있다.

2.2 Thermoplastic Olefinic Elastomer(TPO)

고분자 단독으로는 얻을 수 없는 다양한 물성을 얻기 위하여 두가지 이상의 고분자를 블랜드하는 기법은 최근들어 많은 관심을 끌고 있다. 열가소성 수지와 탄성체를 높은 전단력하에서 혼련함으로써 새로운 열가소성 탄성체를 구성할 수 있기 때문이다. 경질 domain으로서는 polypropylene, polyethylene, nylon, polystyrene, styrene-acrylonitrile 공중합체 등의 열가소성 수지, 그리고 연질상으로는 ethylene-propylene-diene 단량체, 천연고무, butyl 고무, nitrile 고무, styrene-butadiene 고무 등에 과산화물을 이용하여 전단력하에서 동적 가교하거나 열가소성 수지와 가교입자와의 단순 블랜드 등을 통하여 용도에 적합한 TPO를 구성할 수 있다. 이들의 물리적 특성은 이들의 동적 가교시 가해지는 전단력과 고무입자의 분산도에 의해 결정된다. 따라서 이들 olefin계 열가

소성 탄성체의 구성을 위해서는 높은 전단력과 과산화물에 대하여 안정성이 우수한 고분자로 구성된다. 열에 의한 가소성을 유지하는 수지상은 전단력에 비교적 안정하고 용융점이 높은 선형 고분자인 polypropylene을 주로 사용하고 고무상은 동적 가교가 용이하고 내열성이 우수한 EPDM을 주로 사용하고 있다. 한편 olefin계 열가소성 탄성체는 styrene계 열가소성 탄성체와 같은 block 공중합체에 비해 2차 물리적 결합을 하고있어 상대적으로 낮은 기계적 특성을 나타내지만, 그러나 이러한 제조기법은 적당한 고분자를 선택함으로써 인해 제조단가는 물론 다른 열가소성 탄성체에 비해 비교적 다양한 물리적 특성을 얻을 수 있다. 아울러 olefin계 열가소성 탄성체는 열가소성 수지의 선택에 따라 경도의 경우 Shore A 60에서부터 Shore D 60까지 다양하게 조절할 수 있다. 아울러 이들의 특성은 상의 구조나 수지의 결정화도 등에 따라 물리적인 특성이 결정되기 때문에 이들의 특성은 위에서 언급한 것 보다 더욱 다양화될 수 있다. 이러한 물성은 충전제, 가교제, 상용화제의 조성에 따라 매우 다양하다. 따라서 EPDM을 기저로하는 TPO는 자동차의 외 내장재, wire cable, jacket, 단열재 등 다양한 용도를 가지며, 표 5는 각종 열가소성 탄성체의 물리적 특성을 나타낸 것이다. 이들의 가격에 대한 특

표 5. 각종 TPE의 물리적 특성

물 성	SBC	TPEE	TPU	TPAE	TPO	EA
비중 ¹⁾	0.9~1.1	1.1~1.3	1.1~1.3	1.0~1.2	0.89~1.0	0.94~1.0
경도, Shore	30A~75D	35D~72D	60A~70D	75A~65D	60A~75D	55A~50D
사용온도 (저온한계), °C	-70	-65	-50	-40	-60	-60
사용온도 (고온한계), °C	100	125	120	170	120	135
영구압축줄임율, 100°C	P	F	F/G	F/G	P	G/E
Resistance to aqueous fluids	G/E	P/G	F/G	F/G	G/E	G/E
Resistance to hydrocarbon fluids	P	G/E	F/E	G/E	P	F/E

주 1) 난연제를 첨가하지 않은 경우

주 2) P=poor, F=fair, G=good, E=excellent

성은 TPAE>TPEE>TPU>EA>TPO>SBC 순으로 가격과 특성이 동시에 감소함을 알 수 있다. 아울러 일반고무와 열가소성 탄성체의 가격에 대한 물리적 특성을 대비한 결과 열가소성 탄성체의 제조 단가가 고무에 비해 매우 낮아 고무 대체용 소재로서 급속한 용도확대가 기대되고 있다.

2.3 Thermoplastic Polyurethane(TPU)

TPU는 사슬 확장제로서 저분자량의 polyglycol과 diisocyanate의 반응으로 얻어진다. 이러한 반응은 기존의 polyurethane과 거의 동일하게 중합되며 중합 반응은 1단계 또는 2단계로 진행된다. Urethane계 열가소성 탄성체는 내마모성이 우수하고 내유성, 내하중성 등이 우수하다. 일반적으로 polyester를 기저로한 urethane계 열가소성 탄성체는 고강도, 높은 인열강도, 저온 굴곡성과 내향균특성이 우수하다. 이들의 주된 용도는 자동차, sport 용품, 섬유 coating재, 의료용 고분자로 사용되며 styrene block 공중합체, olefin계 열가소성 탄성체와 더불어 가장 범용적으로 사용되고 있는 열가소성 탄성체이다.

2.4 Thermoplastic Polyamide Elastomer(TPAE)

Amide계 열가소성 탄성체의 구성은 경질상으로 분자량이 1000 내외인 poly(1,1-diamino undecanoic acid)이고, 연질상으로는 poly(oxyethylene) glycol 또는 poly(oxytetramethylene)glycol을 사용하며, 이들의 물리적 특성은 compounding 첨가제에 의해 결정되어 진다.

2.5 Thermoplastic Polyester Elastomer(TPEE)

Polyester계 열가소성 탄성체는 dimethyl terephthalate와 polyalkylene etherdiol과 저분자량의 mass diol의 용융에 의한 trans esterification 반응에 의해 형성된 segmented copolyetherester로 구성되어 있다. 길고도 단단한 tetramethylene terephthalate의 망상구조 내부에 무정형인 연질의 polyalkylene ether glycol terephthalate를 묶어두어 충격 흡수체의 역할

을 수행하여 가교된 탄성체의 거동을 하게되는 것이다. Polyester계 열가소성 탄성체의 경도는 연질과 경질 domain의 조성비에 의존하며 고온에서 인장강도 등의 물리적 특성이 우수하고 저온에서 영구 압축 줄임율이 우수하며 동질의 urethane계 열가소성 탄성체에 비해 내화학성이 우수한 특성을 갖고 있다.

3. TPE의 특성

Charles Goodyear에 의하여 고무의 가황법이 개발된 이후 고무는 우수한 물리적 특성에 기인하여 많은 분야에 사용되었다. 그러나 우수한 물리적 특성에 비하여 가공시 단계가 복잡하여 생산성이 낮으며, 배합상의 난점으로 인하여 불량율이 높고, 제품의 가공시 발생된 scrap은 재활용이 어려워 환경 오염의 원인이 되고 있다. 아울러 전 공정을 통해 많은 분진이 발생함에 따라 작업자들은 제조작업에 대한 동기 부여도가 낮다. 최근 고분자 산업의 발전과 이에 대한 노력으로 고기능성을 가진 고무 대체용 소재가 개발되고 있다. 한편 새로운 소재가 고무의 대체소재로서 적용되기 위해서는 높은 탄성과 유연성, 반복적인 변형(deformation)에 대한 저항성, 내마모, 돌 또는 gas 등에 대한 비투과성, 내화학성, 넓은 사용온도, 내후성 및 적정 가격 등이 요구된다.

한편 열가소성 탄성체는 상온에서 고무의 특성을 가지며 용융에 의한 성형이 가능한 특성을 가진다. 이는 가황 고무가 공유결합 등 1차 화학적인 가교구

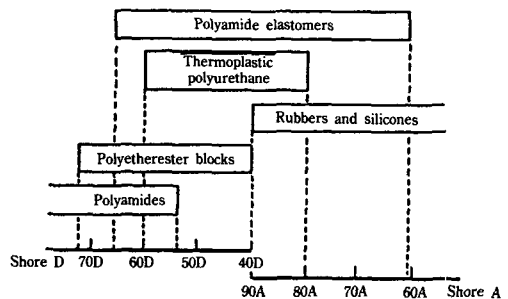


그림 1. TPE와 고무의 경도 분포

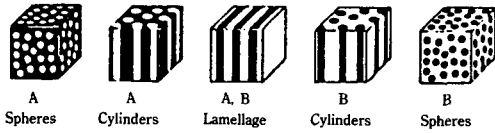


그림 2. SBC(A-B-A) 공중합체의 형태학적 변화

조를 형성함에 따라 재생이 불가능한 반면 열가소성 탄성체는 연질 특성을 가지는 domain과 경질 특성을 가지는 domain이 van der Waals 상호작용, 정전기적 인력, 수소결합 등 2차 물리적인 결합을 하고 있어 상온에서는 탄성을 나타내는데 비하여 고온에서는 이들의 결합력이 미약해져 용융에 의한 성형이 가능한 것이다. 따라서 열가소성 탄성체는 기존 가황 고무에 비하여 생산성이 높고 scrap의 재활용이 용이하다. 아울러 열가소성 탄성체는 일반 고무에 비해 아래와 같은 장점을 가지고 있다.

① 가공 cycle이 짧아 생산성이 높다: 고무는 가황에 의해 특성이 발현됨으로 인해 성형시 장시간의 가황공정을 요하지만 열가소성 탄성체는 열가소성 수지와 동일한 방법으로 성형이 가능하기 때문에 가공 주기가 짧아 생산성이 높으며 제조단계가 간단해 energy 절감이 용이하다.

② 열가소성 탄성체는 생산성이 높고 scrap의 재활용이 용이함에 따라 제조단가가 저렴하다: 고무의 경우 성형단계에서 발생하는 scrap은 폐기되는데 비하여 열가소성 탄성체는 각 단계에서 발생하는 폐기물의 재활용이 가능함에 따라 원가가 절감된다. 아울러 성형 공정의 개선에 따라 scrap의 발생을 최소화할 수 있다.

③ 수지와 고무상의 배합비로서 물리적 특성 변화가 용이하다: 물리적 특성의 재현성과 유지 특성이 우수함으로 인해 특성 유지 경비가 저렴하고 대부분의 경우 고무에 비해 밀도가 낮다. 아울러 가황고무가 carbon black 등에 의해 강화되지만 여러가지 성분的高분자들이 혼재되어 있는 열가소성 탄성체는 자기 보강효과가 우수하여 별다른 보강재 사용이 필요로 하지 않는 특성을 가지고 있다.

그러나 열가소성 탄성체는 아래와 같이 사용상의 단점이 있다.

① 열가소성 탄성체의 가공기술은 열가소성 수지의 가공 특성과 고무 가공기술의 중간단계로서 이들 기술을 습득하기 위해서는 새로운 기술의 도입이 필요하다.

② 신규 설비를 요한다: 열가소성 탄성체의 성형 장비는 고무의 성형공정과는 많은 차이가 있으며 이의 성형가공을 위해서는 plastic 가공 장비와 유사한 설비의 도입이 필요하다.

③ 가공 전단계에서의 건조공정이 필수적이다.

④ 경도의 한계점을 가진다: 열가소성 탄성체는 경도 80(Shore A) 이상에서 고유한 특성을 나타낸다. 최근 경도를 저하시키기 위한 노력이 추진중에 있으나 60(Shore A) 이하의 물성을 가진 열가소성 탄성체는 거의 없는 실정이다.

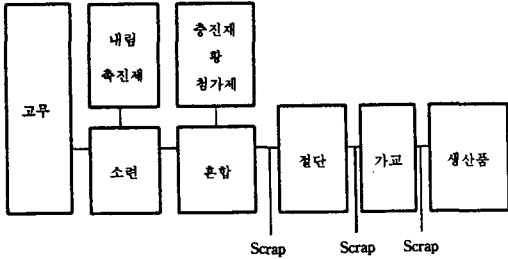
⑤ 고온에서 열분해에 의한 기계적 특성의 변화가 심하고 TPO의 경우 냉연신시 plastic과 같은 necking현상이 나타나며 일반적으로 인열강도가 낮다.

4. TPE의 개발동향

TPE는 열가소성 수지와 동일한 방법으로 성형이 가능한 탄성체로서 가황 고무가 공유결합 등 1차 화학적인 가교구조를 가져 재생이 불가능한 반면 TPE는 van der Waals interaction, 정전기적 인력, 수소결합 등 2차 물리적인 결합을 하고 있어 상온에서 고무의 특성과 용융에 의한 열가소성 수지의 특성을 동시에 가지며, 사출등 용융에 의한 가공이 가능하고 가공 cycle이 짧아 생산성이 높고 scrap의 재활용이 용이함에 따라 제조단가가 저렴하며 수지와 고무상의 배합비로서 물리적인 특성 변화가 용이한 장점을 가지고 있어 최근 고무 대체용으로 산업 전반에 걸쳐 사용되고 있다.

또한 이들의 소비증가율은 고분자 산업 또는 고무 업계에서 두드러지게 나타나 미국의 경우 1990년을 기준으로 연간 10% 이상의 소비 증가율을 보였으며

고무제품의 제래의 생산 공정



열가소성 탄성체의 생산 공정

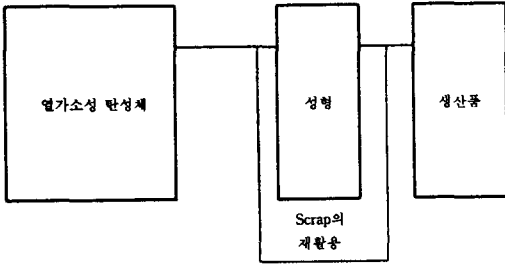


그림 3. 고무와 열가소성 탄성체의 성형 공정도 비교

2,000년대에는 20%를 상회할 것으로 기대되고 있다. 국내에서는 TPO, SBC, TPVC의 개발 및 특허등록 사례는 거의 없는 실정이다. 최근 동성화학(주), 송원산업(주) 등에서 생산되고 있는 TPU는 투명성이 우수하고 내 slip성과 접착특성이 우수한 반면, 경도가 높아 특별한 분야에서 제한적으로 사용되고 있는 실정이다. 따라서 이들 재료가 산업용으로 광범위하게 적용되기 위해서는 내 가수분해성 및 황변성 억제에 관한 기술개발이 보완되어야 할 것으로 생각된다. 주로 산업용으로 사용되고 있는 TPEE, TPAE는 코오롱, 동양나이론, 제일합섬, 삼양사 등에서 제조되고는 있으나 공중합시 사용된 단량체와 첨가제의 제거에 많은 애로점이 있어 변색과 가수분해가 심해 산업 전분야에 적용되기에는 많은 시간이 요할 것으로 생각된다. 주로 외국기술의 도입에 의해 정립된 국내의 TPE제조기술은 초기단계로서 높은 물리적 특

성이 요구되는 곳에 적용되기 위해서는 보다 많은 노력과 시간이 필요할 것으로 생각된다. 최근 산업용으로 연구되고 있는 TPE 관련 기술개발동향은 아래와 같다.

- 물리·화학적 특성에 적합한 고분자 설계기술
- 내 가수분해 특성의 증진에 관한 연구
- 내 wet-skid특성의 증대에 관한 기술개발
- 전기적 특성의 증대기술 개발
- 생산공정의 자동화를 위한 접착력 향상 기술 개발
- 유연성 및 반발탄성을 이용한 충격흡수 특성의 증진에 관한 연구
- 황변성(내후성) 억제에 관한 기술개발
- 착색 특성 및 투명성 증대에 관한 기술개발
- 생산성 향상을 위한 동적가교에 관한 연구
- TPO의 물리적 특성의 증대를 위한 olefin 수지의 균일한 분산에 관한 연구
- 고무와의 compounding 및 covulcanization에 관한 연구
- 고기능화를 위한 첨가제의 충전기술 개발
- 천연고무와 Tg가 높은 고분자와의 grafting에 의한 개질기술
- 극성 고분자와의 블랜드를 통한 물리적인 특성 증대방안 연구

참 고 문 헌

1. 遠藤 剛, 反應性 폴리마의 合成と 應用, シ-엠シ (1980).
2. Ezio Martuscelli, Polymer Blend, Plenum Press (1982).
3. Blow Hepburn, Rubber Technology and Manufacturing, Butter Worth Scientific (1982).
4. Benjamin M. Waker, Handbook of Thermoplastic Elastomer, Van Nostrand Reinhold Company (1982).
5. I. Franta, Studies in Polymer Sci., Vol 1, Elsevier

(1983).

6. Benjamin M. Walker, Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold Company (1988).

7. ゴム 配合 データ ハンドブック, 日刊工業新聞社

(1988).

8. S. K. De and Anil K. Bhowmick, Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends, Ellis Horwood(1990).