



폴리아미드계 열가소성탄성체의 합성, 특성 및 응용

이강석* · 최명찬* · 김성만* · 장영욱*[†]

한양대학교 화학공학과, *한양대학교 바이오테크놀로지학과
접수일(2010년 7월 12일), 수정일(1차: 2010년 7월 23일), 게재확정일(2010년 7월 29일)

Synthesis, Properties and Applications of Polyamide Thermoplastic Elastomers

Kang-Suk Lee*, Myung-Chan Choi*, SungMan Kim*,
and Young-Wook Chang*,[†]

Department of Chemical Engineering, 1271 Sadong, Ansan, Kyunggido, Korea 425-791

*Department of Bionano Technology, 1271 Sadong, Ansan, Kyunggido, Korea 425-791

(Received July 12, 2010, Revised July 23, 2010, Accepted July 29, 2010)

요약 : 열가소성 탄성체(TPE)는 사용 온도 범위에서 일반 열경화성 고무와 같은 고무 탄성을 지니면서 용융 가공이 가능한 친환경 소재로써 산업 전반에 걸쳐 활용도가 꾸준히 증가하고 있다. 폴리아미드계 TPE (TPAE)는 하드 세그먼트가 엔지니어링 플라스틱인 폴리아미드로 이루어져 있고, 소프트 세그먼트가 유리전이온도가 낮은 폴리에테르로 이루어진 다중 블록 공중합체로써 우수한 기계적 물성, 내화학성, 내열성 및 가공성을 나타낸다. 이러한 폴리아미드계 TPE는 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 구조 및 상대적 조성에 따라 탄성체에서부터 연질 폴리아미드까지의 광범위한 특성이 발현되며, 또한, 다양한 무기 입자와의 하이브리드화를 통한 기능성 소재로의 활용이 기대되는 소재이다. 본 논문에서는 이러한 TPAE를 합성 할 수 있는 중합 방법과 특성 및 응용 분야에 대해 정리하였다.

ABSTRACT : Thermoplastic elastomers (TPEs) exhibit both elastomeric behaviors at used temperature range and melt processibility. Polyamide based thermoplastic elastomers (TPAEs) are segmented block copolymers with hard blocks consisting of polyamide segments, while the soft blocks usually consist of flexible segments having a low glass transition temperature. The TPAE is one of the engineering TPEs possessing high thermal stability, excellent mechanical performances, chemical resistance and excellent processibility. And they showed wide range of physical and functional properties depending upon the structure of each segment and their relative contents and the hybridization with various inorganic particles. In this review, synthesis, properties, and possible applications of TPAEs are summarized.

Keywords : thermoplastic elastomer, poly(ether-b-amide) copolymer, melt condensation polymerization

I. 서 론

폴리아미드계 열가소성 탄성체(TPAE)는 Figure 1에 나타낸 바와 같이 결정성의 폴리아미드가 하드 세그먼트를 이루고, 유리전이온도가 낮은 고무상의 폴리에테르 또는 폴리에스터 소프트 세그먼트를 이루는 다중 블록 공중합체 형태의 대표적 엔지니어링 TPE이다. 하드 세그먼트인 폴리아미드로는 지방족의 나일론6, 나일론66, 나일론610, 나일론612, 나일론11, 나일론12 등과 방향족을 함유하는 나일론2.T, 나일론4.T, 나일론6.T 등이 사용된 예가 보고되고 있으며,¹⁻¹⁴ 소프트 세그먼트로는 poly(tetramethylene oxide)(PTMO, PTMG 또는 PTHF라고도

함), poly(ethylene oxide)(PEO, PEG라고도 함), poly(propylene oxide)(PPO, PPG라고도 함)등의 폴리에테르가 주로 사용되지만(Figure 2), 폴레스테르,^{15,16} 폴리카보네이트,¹⁷ 폴리부타디엔,^{18,19} 폴리디메틸실록산²⁰ 또는 이들의 혼합물이 사용되기도 한다. Table 1에는 상업적으로 시판되고 있는 TPAE의 제조 회사와 구조를 나타내었다.

폴리아미드계 TPE는 1983년 Atofina사(현 Arkema Chemical)에서 최초로 생산되어 Pebax라는 상품명으로 출시되었다. 이후, 독일의 Evonik Degussa GmbH에서는 polyamide-12를 하드 세그먼트로 하는 polyamide-b-polyether를 개발하여 VESTAMID E라는 상품명으로 출시하였고, 스위스의 EMS-Grivory AG에서는 나일론6, 나일론12를 하드 세그먼트로 하는 TPAE를 Grilamide라는 상품명으로 출시하였다. 2004년 일본의 Ube

[†] 대표저자 E-mail: ywchang@hanyang.ac.kr

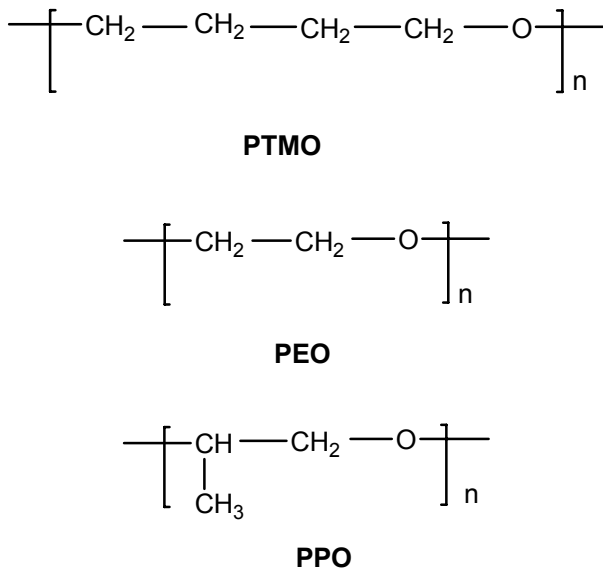


Figure 2. Typical applications of TPAE.

Figure 1. Polyethers most commonly used in synthesis of polyamide TPE.

Industry에서는 폴리아미드 분야의 합성 기술을 기반으로 하여 연질상을 폴리에테르 또는 폴리에스테르로 구성된 TPAE를 개발하여 Ubesta XPA라는 상품명으로 출시하였으며 주로 shoe sole, power tool의 덮개 등으로 시장이 형성되어 2010년 현재 약 22억엔 가량의 판매고를 올리고 있는 것으로 파악되고 있다. 최근 Arkema사에서는 피마자유를 기반으로 제조될 수 있는 나일론11을 하드 세그먼트로 하는 바이오 매스 기반의 TPAE를 Pebax renew라는 상품명으로 개발하였다.

이러한 TPAE는 하드 세그먼트를 이루는 폴리아미드로 인하

여 TPE 소재 중 사용 온도 한계가 높으며, 뛰어난 내굴곡 피로 파괴 특성, 내마모성, 내화학성 등을 지녀, 폴리우레탄계 TPE, 폴리에스테르계 TPE, 실리콘 고무 등과 경쟁하고 있으며, 현재 스포츠용품, 자동차의 연료호스, 유압 및 공압기기, 의료용 튜브 등에 응용되고 있고(Figure 3), 향후 다양한 기능성을 부여 함으로써 적용 분야가 확대될 수 있는 고부가가치의 엔지니어링 탄성 소재이다. 본고에서는 이러한 polyamide계 TPE의 합성 방법, 특성 및 응용 분야 등을 소개하고자 한다.

II. TPAE의 합성

TPAE는 용액 중합과 벌크상에서의 용융 중합법 등으로 합

Table 1. Major Makers and Chemical Structure of TPAE

Maker	Trade name	Hard segment	Soft segment
Arkema	Pebax	PA12, PA11, PA6, Copolyamide	PTMO, PEO
Evonik Degussa	Vestamid	PA12	PTMO
Ube Industry	Ubesta XPA	PA12	PTMO
EMS-Grivory AG	Grilamide ELY	PA12	PTMO

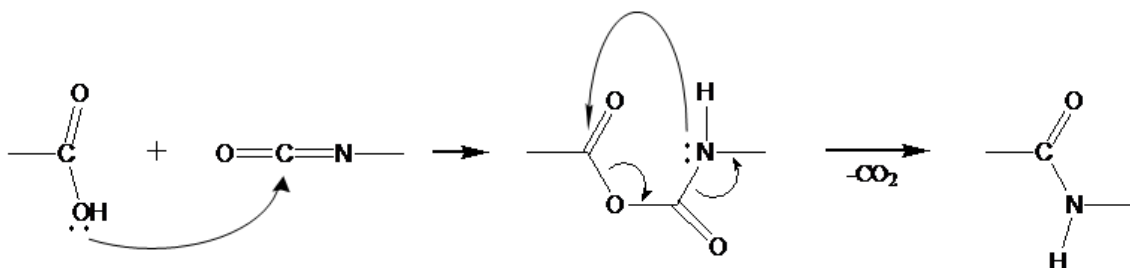


Figure 3. Amide formation from the reaction of carboxylic acid and isocyanate.^{21,22}

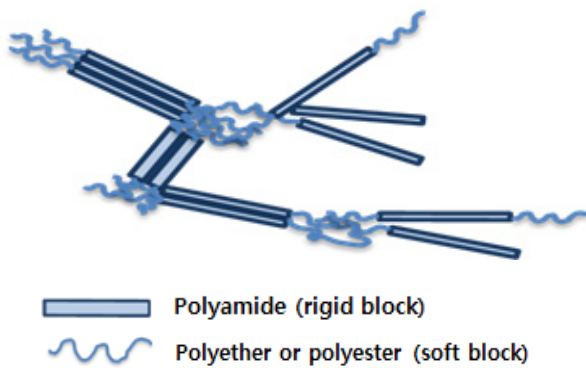


Figure 4. Schematic representation of polyamide thermoplastic elastomer.

성될 수 있으며, 이 중 산업적으로는 벌크 용융 중합법이 사용되어 지고 있다. 일반적으로 용매를 사용하는 용액 중합법은 단량체와 합성되는 고분자의 용융 온도가 너무 높아 벌크 조건에서 중합을 수행하기 어려울 경우, 폴리아미드 블록과 폴리에테르 블록이 충분한 상용성을 갖지 않을 경우에 사용된다. 예를 들어, 나일론46은 용융 온도가 290 °C 정도로 높아 이를 하드 세그먼트로 하는 TPE를 합성하는 것은 폴리에테르 블록의 열분해 온도가 240-270 °C라는 것을 고려할 때 벌크상에서의 합성은 매우 어렵다. Gaymans 등은 PA46-PTMO(50/50 wt/wt) 다중 블록 공중합체를 피롤리돈 또는 메타크레졸을 용매로 사용하여 PA46염과 adipic acid 및 아민 말단기를 갖는 폴리에테르를 200-210 °C에서 1시간 반응시키고, 이를 질소 분위기 하에서 255 °C에서 16시간 동안 서서히 축중합반응을 일으켜 합성하였다.⁷ 또, 다른 연구자들은 테트라메틸렌설폰과 같은 극성 용매 상에서 양말단에 -COOH기를 갖는 폴리에테르인 α, ω -polyoxyethylene dicarboxylic acid를 이염기산 및 디이소시아네이트와의 반응을 통하여 TPAE를 합성하였다.^{21,22} 이 합성에 있어 카복실산과 이소시아네이트기와의 반응에 의한 amid결합의 생성을 Figure 4에 나타내었다. 이 반응은 통상 200 °C 정도의 고온에서 행해지며 1-phenyl-3-methyl-2-phospholene 1-oxide를 촉매로 이용하여 행해지 수 있다. 이러한 방법을 이용한 TPAE는 대부분의 경우 4,4'-methylene

bis(phenylisocyanate)(MDI)와 adipic acid, isophthalic acid, azelaic acid, 또는 폴리아미드가 용매에 잘 용해될 수 있도록 이들의 혼합물을 PTMG, PEG 또는 이들의 혼합물과 반응시켜 제조한다. 한편, 폴리아미드와 폴리에테르 세그먼트는 비상용성이어서 상분리가 일어나며 반응성 사슬 말단 간의 반응은 계면에서만 일어날 수 있다. 이러한 반응은 말단 관능기로서 반응성이 좋은 acid halide를 사용하여 촉진시킬 수도 있다. 양 말단에 -OH기를 갖는 폴리에테르인 α, ω -dihydroxy polyether를 60-90 °C에서 벌크상 또는 클로로포름에서 diacid chloride와 반응시켜 양 말단에 acid chloride를 갖는 폴리에테르를 제조한 후, 이를 디아민과 NaOH의 수용액에 넣고 강력하게 혼합함으로써 TPAE를 합성할 수 있음도 보고되었다.^{23,24}

상기한 용액 중합 방법들은 다양한 분자 설계가 가능하여 실험실적으로는 의미가 있으나, 실제 상업적으로는 유해한 유기 용매를 사용하지 않는 벌크 중합이 선호된다. Fradet 등은 용매를 사용하지 않고 4,4'-disubstituted bisoxazolones를 사슬 커플링제로 사용하여 아민 말단기를 갖는 폴리에테르 및 폴리아미드 올리고머간의 결합을 유도하여 polyamide-b-ether 공중합체를 합성할 수 있음을 보고하였다 (Figure 5).²⁵ 이러한 중합 방법은 진공을 가하지 않고 비교적 낮은 온도에서 짧은 시간에 반응이 이루어질 수 있으며, 또한, 사슬커플링제와 아민 말단 반응물 간의 정량적 몰비만 맞추면 되고, 폴리아미드와 폴리에테르간에 정량적인 몰비를 정확히 맞춰야 한다는 제약 조건이 없다는 장점이 있다.

TPAE의 기계적 물성과 열적안정성을 향상시키기 위하여 폴리아미드를 형성하는 단량체와 디아미노 폴리에테르를 trimellitic anhydride와 함께 벌크 중합시킴으로써 이미드 결합을 갖도록 멀티블록화된 poly(ether-b-amide)를 합성할 수 있음도 보고되고 있다. 이때, naphthalene -1,2,5- tricarboxylic acid도 이러한 중합에 단량체로써 사용될 수 있다.²⁶

경제성 면에서 가장 유리한 방법은 폴리에테르 디올을 사용하여 단계적으로 벌크 중합을 유도하는 것이다. 즉, Figure 6에 나타난 것처럼 카복실기 말단기를 갖는 폴리아미드 올리고머를 합성하여 이를 에스테르화 반응에 의해 축중합함으로써 에스테르 결합을 갖도록 멀티블록화된 poly(ether-b-amide)를

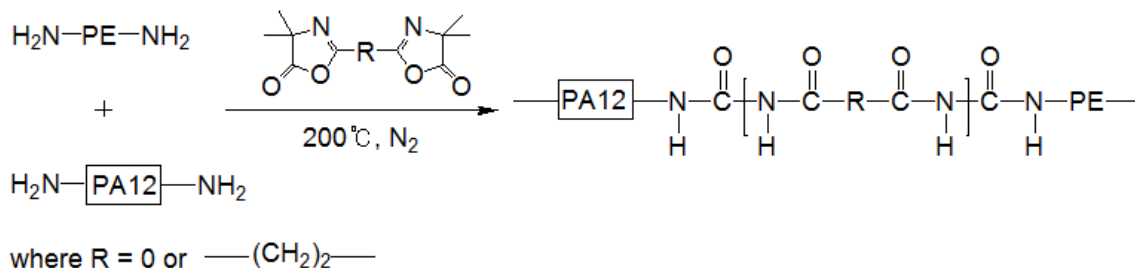


Figure 5. Reaction of amine-terminated polyether (PE) and polyamide 12 (PA12) with a bisoxazolone-type coupling reagent.²⁵

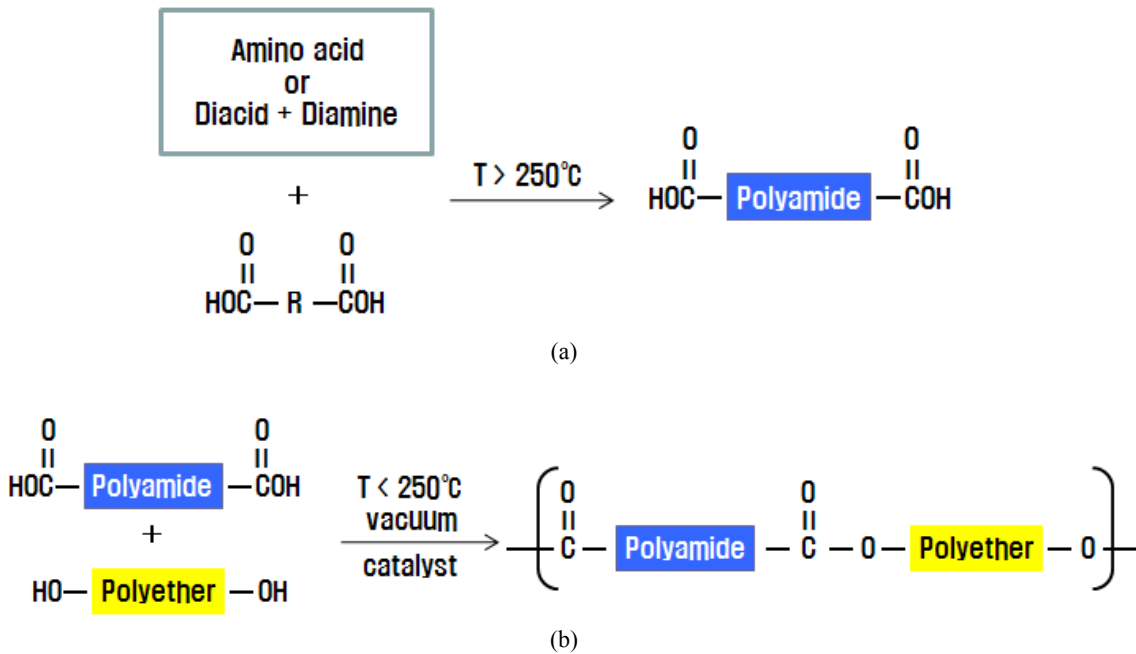


Figure 6. (a) Synthesis of dicarboxylic acid terminated polyamide. (b) Synthesis of poly(ether-b-amide) by esterification of acid terminated polyamide with polyether diol.

합성할 수 있다. 1968년 BASF에서는 *p*-toluene sulfonic acid를 촉매로 이용하여 카프로락탐과 아디프산 및 PEG를 250 °C에서 반응시켜 poly(ether-*b*-amide)를 합성하였다. 그 뒤 1973년 Unilever사에서는 지방산 dimer와 디아민으로부터 얻어진 폴리아미드 올리고머를 촉매를 사용하지 않고 진공 하에서 PEG와 250 °C에서 반응시켜 역시 poly(ether-*b*-amide)를 합성하였다. 그러나 이들 시도들로는 poly(ether-*b*-amide)의 분자량을 높이기 어려운 한계가 있었다. 고분자량의 poly(ether-*b*-amide) 합성에 관한 최초의 성공적인 사례는 Deleens 등이 개발한 전이 금속을 촉매로 이용하는 합성 공정이었으며, 이 공정은 이후 ATO Chimie사(현재 Atofina)에서 Pebax라는 제품으로 상업화시켰다.²⁷ 이러한 Pebax 합성은 Figure 5에서와 같이 락탐, 아미노산 또는 이염기산 및 디아민을 250 °C 이상에서 가압 하에서 반응시키는데, 이 때 이염기산이 사슬 종결제(chain-terminating agent)로써 사용되어 양 말단이 카복실기를 갖는 폴리아미드 올리고머가 합성된다. 이 때 폴리아미드를 형성하는 단량체 대비 사슬 종결제로 사용되는 이염기산의 양에 따라 폴리아미드 세그먼트의 분자량이 결정된다. 이들 폴리아미드 올리고머는 상업화되어 있는 폴리에테르 폴리올과 소프트 세그먼트로 사용되는 폴리에테르의 열분해를 억제하기 위하여 250 °C 이하의 반응 온도에서 진공을 가하여 에스테르화 반응을 유도하며, 반응 속도를 높일 수 있도록 촉매를 투입하여 중합을 일으키게 된다. 중합이 종결된 후에 용융된 고분자는 기어 펌프나 또는 질소 압력을 가하여 다이로부터 압출시켜 반응기로부터 빼내고 수조에서 냉각시킨 후 펠렛 형태로

제조할 수 있다. 이러한 합성은 출발 물질이 분자량이 큰 올리고머이기 때문에 분자 이동성이 낮아 반응성이 좋지 않고, 또한 폴리아미드 블록과 폴리에테르 블록이 서로 상용성이 낮은 점을 고려하여 의미 있는 시간 내에 에스테르화 반응이 효과적으로 일어날 수 있도록 적절한 촉매의 사용이 필요할 뿐 아니라 충분한 기계적 혼합이 가능하도록 반응시스템이 설계되어야 한다.

독일의 Degussa사에서는 상기한 2단계의 합성을 이용하지 않고 처음부터 모든 반응물들을 한 번에 투입하여 반응시켜 TPAE를 합성하는 공정을 개발하여 이를 Vestamid라는 상품명으로 출시하였다.²⁸ 이러한 1단계 합성 방법의 경우 올리고머 간에 반응을 일으키는 경우에 비해 반응물들 간의 상용성이 훨씬 증대되어 중합 반응 속도를 향상시킬 수 있다는 장점이 있으며, 통계적으로 단량체들이 고분자 주쇄 내에 더 균일 분포될 수 있다. 그러나 이 경우 가혹한 반응 조건으로 인해 폴리에테르가 열화될 수 있다는 것이 단점이며, 특히 높은 온도와 압력이 필요한 락탐의 개환 중합이 필요한 경우 이것이 더 심각한 문제가 될 수 있다.

폴리아미드와 폴리에테르를 에스테르 교환 반응을 이용하여 반응시키고자 하는 시도도 이루어졌다. 반응성이 낮은 디올의 경우 diester와의 축합 반응은 이염기산과의 반응에 비해 더 효과적으로 일어날 수 있다. 또한 이염기산의 에스테르는 낮은 용융 온도를 가지며 반응물들 간의 혼합이 더 용이해진다. 예를 들어, PA66-PTMO로 이루어진 멀티 블록 공중합체는 카복실기 말단을 갖는 폴리아미드 블록을 hydroxybutyrate 또

는 butanoate 말단으로 변화시키고 이를 에스테르 교환 반응에 의해 폴리에테르 폴리올과 반응시키는 방법을 이용하여 합성한 예가 보고되고 있다. 이때, 에스테르교환반응에 의해 부산물로써 1,4-butane diol 또는 *n*-butanol이 각각 생성될 수 있다.²⁹⁻³¹

한편 에스테르화 반응은 사용하는 폴리아미드와 폴리에테르 블록의 종류 및 반응온도 등에 따라 그 반응 속도가 크게 영향을 받게 된다. 폴리에테르 블록의 경우 일반적으로 1차 알코올기를 갖는 PEG와 PTMG는 2차 알코올을 갖는 PPG에 비해 반응성이 더 좋다. 하지만 반응 온도가 낮아지면 폴리에테르에 함유된 수분 함량에 따라 반응 속도가 영향을 받게 되며, PEG를 사용하는 경우가 PPG를 사용하는 경우에 비해 반응성이 낮아진다. PEG와 PPG로 이루어진 1차 및 2차 알코올이 혼재되어 있는 이중 블록 또는 삼중 블록 폴리에테르 형태의 폴리올을 사용하는 경우에는 반응성이 PEG와 PPG를 사용하는 경우에 비해 중간 정도의 반응성을 갖게 된다. 폴리에테르 블록으로써 PPG를 사용하는 경우 더 높은 반응성을 갖는 PEG를 첨가하거나 또는 촉매를 첨가함으로써 반응속도를 증가시킬 수 있음이 보고되었다. 말단 관능기 뿐 아니라 폴리에테르의 분자량도 반응성에 큰 영향을 미친다. Deleens 등은 폴리에테르 분자량이 2500 g/mole 이상이 되면 폴리아미드 블록과의 상분리 정도가 너무 커서 실질적인 폴리에스테르화 반응을 일으키기 어려운 것으로 보고하였다. 또한, 말단 카복실기의 반응성과 용융점도 등을 고려할 때 폴리아미드 블록의 분자량은 5000 g/mole 이하가 바람직 한 것으로 보고되고 있다.²⁷

폴리아미드와 폴리에테르를 조합함에 있어 두 올리고머의 상용성이 중합효율에 영향을 미치게 된다. PTMO와 PA12의 용해도 인자(solubility parameter, $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)는 각각 8.3과 10.8 이어서 반응 시 상분리에 의한 문제는 거의 없다. 반면 PA6를 하드 세그먼트로 사용하고자 하는 경우 PA6의 용해도 인자는 14-14.3 범위로 더 높은 값을 가지므로, PA6-PTMO로 이루어진 TPAE 합성은 상분리에 따른 어려움이 수반된다. PA6-PTMO를 합성 시 단량체들을 모두 한 번에 투입하여 반응시키는 경우 카프로락탐과 이염기산과의 반응으로 인해 생성되는 PA6 올리고머는 PTMO와 반응성이 낮기 때문에 원하는 구조의 공중합체를 합성하기가 어렵게 된다. Chung 등은 이러한 용해도 차이로 인한 문제점을 카프로락탐과 폴리에테르를 먼저 반응시킨 후 사슬 정지제를 투입하는 방법을 이용함으로써 고분자량의 PA6-PTMO TPAE를 합성하는 데 성공하였다.³² 용해도 인자의 차이를 극복하기 위한 또 다른 방법으로써 아사히 화학의 연구자들은 폴리에테르를 필요한 몰 수의 두 배 만큼의 사슬 정지제(예를 들어, 아디프산)와 먼저 반응시켜 양 말단에 카복실기를 갖는 폴리에스테르에테르를 제조하고 여기에 과량의 PA66 염을 첨가하여 카복실기 말단 고분자를 제조한 후 이를 추가적으로 PTMO와 반응시킴으로써 PA66-

PTMO 멀티 블록 공중합체를 합성하는 방법을 제안하였다.

앞서 언급한 바와 같이 2단계로 중합을 일으켜 TPAE를 합성하는 공정에 있어 올리고머간의 에스테르화 반응을 효과적으로 일으키기 위해서는 적절한 촉매의 사용이 필수적이다. Deleens 등이 전이 금속의 알콕사이드 유도체인 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 이 효과적인 촉매임을 보고한 이후로 Al, Ge, Hf, Sn, Sb 또는 Sn/Sb 혼합물 형태의 전이 금속계 촉매가 보고되어 왔다. 하지만 이러한 전이 금속의 알콕사이드 유도체계 촉매는 가수 분해를 일으켜 aggregate(또는, condensate라고도 함)를 형성한다. 이렇게 촉매가 aggregate를 형성하게 되면 촉매의 활성이 급격히 감소하게 되어 중합 반응 속도의 저하를 초래하게 된다. 반응 시 건조를 철저히 한다고 해도, 중축합 반응 중 생성되는 물이 촉매의 성능을 저하시켜 반응 속도를 떨어뜨리게 된다. 따라서 이러한 부반응을 최대한 억제하기 위해서는 충분한 진공 상태를 유지하는 것이 중요하다. 반응 중 수반되는 촉매 활성 저하를 고려하여 촉매 양을 증가시켜 사용할 수도 있으나, 촉매 양이 너무 많아지게 되면 열분해 또는 광화학적 분해를 일으킬 수 있어 주의가 요망된다. 가수 분해 반응에 상대적으로 민감하지 않은 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sn}$ 이 촉매로 사용되어질 수도 있다.

폴리아미드 올리고머와 폴리올은 서로 상용성이 매우 낮기 때문에 초기의 중합 시스템은 2개의 상으로 이루어질 수밖에 없고, 중합 반응은 이들의 계면에서 일어나게 되므로 반응 초기에 중합 반응 속도는 매우 낮다. 그러나 중합에서 얻어지는 블록 공중합체가 두 올리고머 간에 상용화제로 작용하게 되므로 시간이 지남에 따라 반응이 빨리 일어나게 된다. 아무튼 올리고머 간의 에스테르화 반응이 효과적으로 일어나도록 하기 위해서는 충분한 교반이 필요하다. 교반 속도가 빨라지면 고분자의 전단 묽음 현상에 의해 점도가 낮아지므로 반응물들의 확산이 용이해져 혼합이 잘 일어날 수 있다. 그러나 전단 속도가 증가됨으로써 Weissenbeg 효과가 수반되는 문제를 함께 고려하여야 한다.

III. 특성과 응용

TPAE는 멀티 블록 공중합체 구조를 가지므로 각 세그먼트에 무엇을 어느 정도 결합시키는가에 의해 성질이 정해진다. 예를 들어 하드 세그먼트로써 나일론6과 나일론12를 사용한 것을 비교해보면 나일론6을 사용한 것은 나일론6 호모폴리머의 특성을 반영하여 흡수성이 뛰어나고 따라서 건조 시와 흡수 시에 성질이 다소 차이가 나고 인장 강도와 충격 강도가 다르게 된다. 나일론12와 비교하면 흡수율이 약 3배가 되며, 흡수로 영향을 받는 전기적 성질(체적·표면고유저항, 절연내력)이 저하된다. 소프트 세그먼트로써 친수성인 PEG를 사용하게 되면 상대적으로 소수성인 PPG를 사용하는 경우에 비해 정전기 방지 특성이 크게 향상된다. 또한 모든 물성들은 하드

세그먼트와 소프트 세그먼트와의 비율에 의해 결정되며, 소프트 세그먼트의 함량을 증가시키면 일반적으로 유연성을 증가되며 용융 온도 및 인장 강도 등의 기계적 물성이 저하된다. TPAE의 구조와 고체 물성에 관해서는 Sheth 등과 Bondar 등이 광범위하게 연구한 논문을 참고하기 바란다.^{33,34} 상업적으로 시판되고 있는 PA12와 PTMG로 이루어진 TPAE인 Vestamid와 Pebax의 기계적 물성을 Table 2에 나타내었으며, Pebax 중 경도가 서로 다른 2종의 내화학성을 Table 3에 비교하여 나타내었다. Pebax xx33에서 xx는 shore D경도 값을 나타내는 값으로써 경도가 크다는 것은 상대적으로 하드세그먼트 함량이 높은 것을 의미한다. 하드 세그먼트인 폴리아미드 함량이 높을수록 전반적으로 우수한 내화학성을 나타낸다.

이러한 TPAE를 시장에서 경쟁 대상이 되는 폴리에스터계 TPE나 우레탄계 TPE와 비교하여 Figure 7에 나타내었다. TPAE는 TPE 중 비중이 낮고 성형 가공성이 우수하며, 물성적으로도 내가수분해성, 열안정성, 내약품성 등 균형이 잘 이루어진 성질을 가지고 있다. 폴리에스터계 TPE는 TPAE와 비슷하나 성형성과 비중은 TPAE보다 다소 떨어지며, 우레탄계 TPE는 접착성과 내마찰성이 우수하지만 다른 성능면에서는 사용하기에 좋지 않은 재료임을 알 수 있다. 특히 TPAE는 가공 시의 열안정성이 양호하고 사이클이 짧으며, 안료나 염료의 착색이 용이하며, 더블인젝션에 의한 금형 내 접착이 가능하며 성형 후의 치수 안정성이 양호하며, 결정화 속도가 빨라 사출 성형 사이클이 짧다는 장점이 있어 자동화에 의한 비용 절감에 유리한 특성을 갖는다.

TPAE의 여러 가지 특성 중 동적특성을 TPU 및 TPEE와 비교하여 Figure 8에 나타내었다. 사용 온도범 위에서 TPAE는 여타의 TPE와 비교하여 낮은 loss tan delta 값을 나타내며, 결과적으로 반복적 하중이 가해지는 조건에서 온도 상승이 낮아

Table 2. Typical Range of Properties of TPAEs

Properties	Unit	Vestamid		Pebax	
		Low	High	Low	High
Density at 23 °C	g/cc	1.01	1.02	1.01	1.14
Hardness	Shore D	40	62	25	63
Tensile strength	MPa	138	315	286	562
Elongation at break	%	200	300	380	715
Modulus of elasticity	MPa	789	3550	197	4044
Izod impact, Notched, -40 °C	kJ/m ²	8	no break	--	no break
Water absorption, 24 hr at 22.8 °C	%	0.9	1.3	1.2	6.4
Compression set, 24 hr at 70 °C	%	62	71	--	--
Melting point	°C	140	170	120	205

Table 3. Chemical Resistance of TPAE (PEBAX 6333 and 3533)¹

Chemical agent	Test conditions days/°C	PBBAX 6333	PBBAX 3533
10% Sulfuric acid	7/22.8	A ²	A ²
10% Caustic soda	7/22.8	A	A
Boiling water	7/100	A	A
Lockheed H55	7/121	A	C
Skydrol	7/121	B	C
ASTM Oil #1	7/121	A	C
ASTM Oil #3	7/121	A	C
Ethanol	7/22.8	A	B
Butanol	7/22.8	B	C
Iso-Octane	7/22.8	A	A
4-Star Petrol	7/22.8	A	C
M15 Fuel	2/50	B	C
Paraffin	7/22.8	A	B
Fuel B	2/50	A	C
Benzene	7/22.8	A	C
Acetone	7/22.8	A	A
Ethylene Glycol	7/22.8	A	A
Trichloroethylene	7/22.8	B	C

¹ Based on volume swell

² A = little or no effect; B = moderate effect; C = severe effect

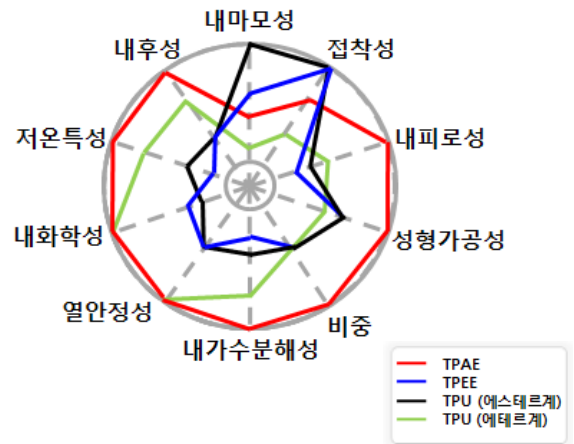


Figure 7. Comparison of physical properties of TPAE with other engineering TPEs.

지게 된다. 또한 TPAE는 TPU나 TPEE에 비해 저온에서도 우수한 유연성을 나타낸다 (Figure 9). TPAE는 낮은 비중, 우수한 내굴곡 피로 파괴 저항성, 낮은 히스테레시스, 우수한 저온 특성 등의 특성을 살려서 고급 등산화 등에 채용되고 있으며, 또한 우수한 성형성과 마찰마모성의 특성으로 인해 소음기어와 벨트 등의 산업용품, 카테타와 텐탈플로싱 등의 의료용품

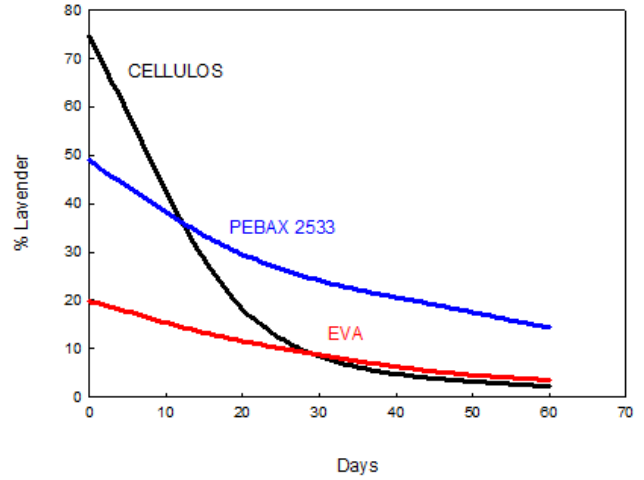
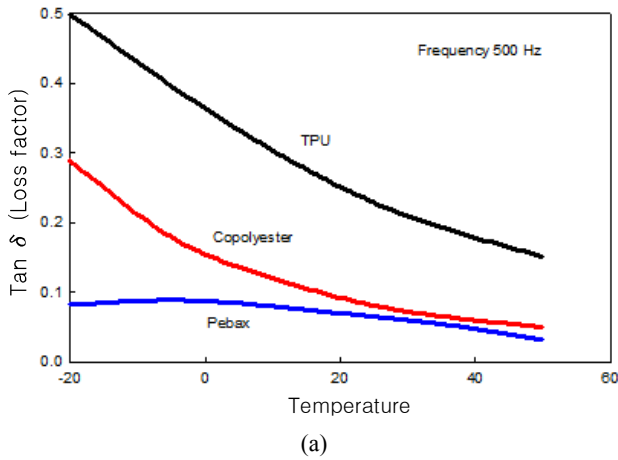


Figure 10. Performance of TPAE as active molecule carrier.

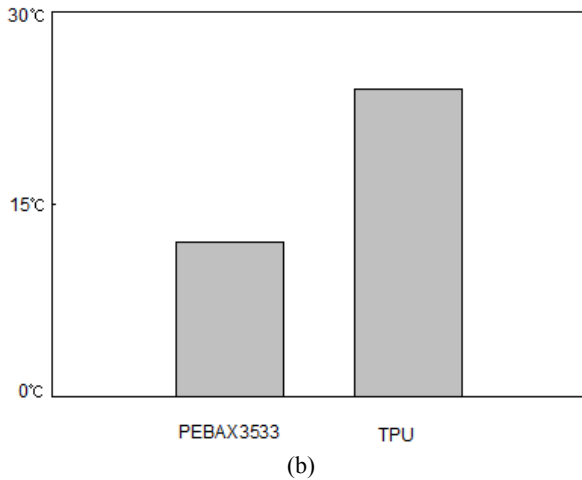


Figure 8. Dynamic properties of TPAE. (a) Loss tangent and (b) heat build-up.

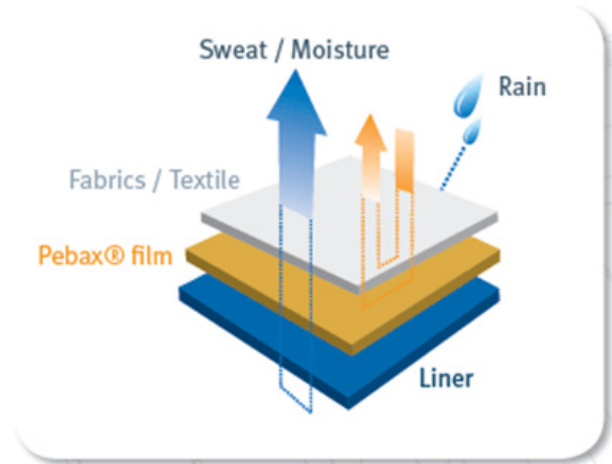


Figure 11. Breathable film.

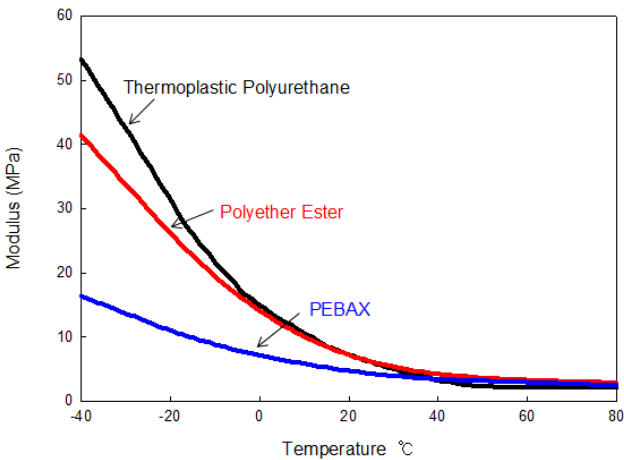


Figure 9. Variation of modulus with temperature of various TPEs.

등으로 사용되고 있으며, 폴리아미드 함량이 낮으며 상분리가 잘 이루어진 TPAE는 투명성을 가지며 인쇄성이 우수하기 때

문에 고급 스포츠용품 등의 제조에 있어 데코레이션 필름으로 사용되기도 한다. 한편 TPAE는 우수한 약물 담지기능 및 방출 기능을 갖기 때문에 방향제, 살충제, 의약품 등의 담지체로서도 활용될 수 있다. 라벤더향을 담지시킨 셀룰로오스 및 EVA와의 특성을 비교하여 보면 초기 약물 담지량이 크며 시간에 따른 약물방출속도가 늦어 장기간 사용 가능한 것을 알 수 있다 (Figure 10). 또한 PEG를 소프트 세그먼트로 하는 TPAE는 미세 구조를 어떻게 제어하느냐에 따라 방수 기능은 있으면서 땀을 배출할 수 있는 소위 breathable film의 기능을 갖도록 제조 가능하다 (Figure 11). 이러한 특성을 이용하여 의료용 보호 필름이나 목재 건축물의 보호 필름 등으로 활용 가능할 것으로 기대되고 있다.

Pebax의 기체 투과 특성에 관한 연구도 최근에 활발히 이루어지고 있는데, 흡착도 및 투과 실험을 통해 극성 기체인 이산화탄소와 공중합체 내의 폴리테트라 세그먼트 간의 강한 상호작용이 관찰되었으며, 합성 가스 내에서 수소 혼합물로부터

Table 4. Consumptions of TPAE

Region	Consumption (1,000ton/yr)	Annual growth rate(%) 2007-2012
Europe	10.5	3~4
USA	3.1	2~3
Japan	1.4	3~4
East Asia (except Japan)	5.9	10~15
Other area	0.2	-
Total	16.5	-

* Source: CEH estimates

이산화탄소를 회수하는 공정에서 이산화탄소/수소 혹은 이산화탄소/질소에 대한 높은 선택도를 가진 것으로 밝혀지고 있다.³⁵⁻⁴²

IV. 맺음말

TPAE의 수요량은 2007년도 기준 전세계 연간 약 16.5천톤 규모이며, 전체 연간 성장률은 3~4%이며, 유럽 10.5천톤, 미국 3.1천톤, 일본 등 아시아 2.7천톤, 기타 0.2천톤 소요되고 있는 것으로 추산된다. 특히 일본을 제외한 동아시아 시장의 성장률은 10-15%의 가파른 성장세를 보이고 있는 것으로 파악되고 있다(Table 4). 기술적인 동향을 보면, 기본적인 주쇄의 조합에 의한 구조적인 개질 이외에 내가수분해성의 향상이나 열이나 노화에 대한 안정성 개선 등의 시험이 이루어지고 있으며, 무기 입자와의 친화성이 우수하여 다양한 유무기 나노복합체로써의 응용도 검토되고 있다. TPAE는 일부 선진 기업이 기술을 독점하고 있고 가격이 비싸 아직까지는 그 사용량이 적으나, 우수한 물성과 가공성을 가지며 다양한 기능성 발현이 가능한 친환경, 고성능, 기능성 탄성 소재라는 점에서 향후 발전 가능성이 높으며, 이에 대한 원천기술을 확보할 필요가 있다고 여겨진다.

감사의 글

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

참고 문헌

1. T. Uenosono and T. Imanishi, "Preparation of polyether-polyester-polyamide elastomers with good heat and chemical resistance", JP Patent 63,183,929 (1987).
2. T. Matsuo, "Production of polyether ester amide elastomer", JP Patent 63,035,625 (1986).
3. N. Yui, J. Tanaka, K. Sanui, and N. Ogata, "Polyether-segmented polyamides as a new designed antithrombogenic material: Microstructure of poly(propylene oxide)-segmented nylon 610", *Makromol. Chem.*, **185**, 2259 (1984).
4. T. Chiaki, N. Shinobu, and K. Makoto, "Polyamide elastomers", JP Patent 59,207,930 (1983).
5. F. X. Lin, Y. F. Zou, X. L. Luo, Y. H. Huang, and G. F. Zhou, "Study on the condensed state structure of polyamide 1010-poly(tetramethylene oxide) multiblock copolymers", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **8**, 50 (1992).
6. T. Chiaki, N. Shinobu, and K. Makoto, "Aliphatic polyamide elastomers", JP Patent 59,213,724 (1983).
7. R. J. Gaymans, E. Roerdink, P. J. F. Schwing, and E. Walch, "Manufacture of segmented block copolymer thermoplastic elastomers", *EU Patent Appl.*, **360**, 311 (1988).
8. R. J. Gaymans, P. Schwing, and J. L. de Haan, "Nylon 46-polytetramethylene oxide segmented block copolymers", *Polymer*, **30**, 974 (1989).
9. P. F. van Hutten, E. Walch, A. H. M. Veecken, and R. J. Gaymans, "Segmented block copolymers based on polyamide-46 and poly(propylene oxide)", *Polymer*, **31**, 524 (1990).
10. K. Keiji and T. Chiaki, "Polyamide-polyester-polyether rubber", JP Patent 58,206,627 (1982).
11. Y. Imai, M. Kajiyama, S. Ogata, and M. Kakimoto, "Synthesis and properties of multiblock copolymers based on poly(oxyethylene)s and aromatic polyamides", *Polymer J.*, **16**, 267 (1984).
12. M. C. E. J. Niesten, J. Feijen, and R. J. Gaymans, "Synthesis and properties of segmented copolymers having aramid units of uniform length", *Polymer*, **41**, 8457 (2000).
13. R. J. Gaymans and J. L. de Haan, "Segmented copolymers with poly(ester amide) units of uniform length: synthesis", *Polymer*, **34**, 4360 (1993).
14. L. Guang and R. J. Gaymans, "Polyesteramides with mixtures of poly(tetramethylene oxide) and 1,5-pentanediol", *Polymer*, **38**, 4891 (1997).
15. J. M. Huet and E. Marechal, "Synthesis and study of the polycondensate sequences comprising a sequence of poly(ϵ -caprolactone). II", *Eur. Polym. J.*, **10**, 771 (1974).
16. K. Otitsu and K. Murabayashi, "Polycaprolactone-polyamide elastomer impact absorbers", JP Patent 61,171,731 (1985).
17. H. Okushita and T. Muramitsu, "Heat resistant flexible polyamide-polycarbonate block elastomers", EP Patent 1253165 (2001).
18. M. Miyamoto, H. Nakanishi, and T. Tanaka, "Thermally stable and flexible polyolefin-polyamides", JP Patent 2,113,026 (1988).
19. H. B. Ozgun, V. Kubanek, J. Kralicek, and B. Veruovic, "Synthesis of block copolymers based on polycaprolactam-polybutadiene", *Eur. Polym. J.*, **22**, 1009 (1986).
20. R. J. Zdrachala, E. M. Firer, and J. F. Fellers, "Block copolymers of poly(m-phenylene isophthalamide) and poly(ethylene oxide) or polydimethylsiloxane: Synthesis and general characteristics", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 689 (1977).
21. T. Otsuki and M.-A. Kakimoto, and Y. Imai, "Synthesis of mul-

- ti-block copolymers based on poly(oxyethylene)dicarboxylic acids and polyamides by the diisocyanate method”, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 637 (1987).
22. T. Otsuki, M.-A. Kakimoto, and Y. Imai, “Synthesis and properties of multi-block copolymers based on polyoxyethylene and polyamides by diisocyanate method”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1433 (1990).
 23. L. Castaldo, G. Maglio, and R. Palumbo, “Synthesis of polyamide-polyether block copolymers”, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **16**, 643 (1978).
 24. F. de Candia, V. Petrocchi, R. Russo, G. Maglio, and R. Palumbo, “Synthesis of physical behavior of poly(amideether) block copolymers”, *Polymer*, **27**, 797 (1986).
 25. M. Acevedo and A. Fradet, “Study of bulk chain coupling reactions. II. Reaction between bisoxazolones and amine-terminated polyether: synthesis of polyether-block polyamides”, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1579 (1993).
 26. H. Okamoto and Y. Okushita, “Poly(ether imide amides)”, JP Patent 60,158,222 (1984).
 27. P. Foy, C. Jungblut, and G. Deleens, “Polyether-ester amides as a product for molding or extrusion, FR Patent 2,273,021 (1974).
 28. S. Mumcu, K. Burzin, R. Feldmann, and R. Feinaner, “Copolyetheramide from laurilactam, 1,10-decanedicarboxylic acid and α, ω -dihydroxy-(polytetrahydro furan)”, *Angew. Makromol. Chem.*, **74**, 49 (1978).
 29. A. Boulares, M. Tessier, and E. Marechal, “Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides) II. Characterization and properties of multi block copolymers”, *Polymer*, **41**, 3561 (2000).
 30. A. Boulares, M. Tessier, and E. Marechal, “Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides) I. Structural study of polyether precursors”, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A35**, 933 (1998).
 31. D. Judas and J.-M. Sage, “Polymers comprising both polyamide-diacid/polyether diol blocks and polyamide-diacid/polyetherdiamine blocks, and their preparations” US patent 5,574,128A (1996).
 32. L. Z. Chung, D. L. Kou, A. T. Hu, and H. B. Tsai, “Block copolyetheramides: Synthesis and morphology of nylon6 based block copolyetheramides”, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **30**, 951 (1992).
 33. J. P. Sheth, J. Xu, and G. L. Wilkes, “Solid state structure-property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) thermoplastic elastomers”, *Polymer*, **44**, 743 (2003).
 34. V.I. Bondar, B. D. Freeman, and I. Pinnau, “Gas sorption and characterization of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers”, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **37**, 2463 (1999).
 35. S. B. Hamouda, Q. T. Nguyen, D. Langevin, C. Chappey, and S. Roudesli, “Polyamide 12-polytetramethylene oxide block copolymer membranes with silver nanoparticles - synthesis and water permeation properties”, *Reac. Func. Polym.*, **67**, 893 (2007).
 36. J. H. Kim and Y. M. Lee, “Gas permeation properties of poly(amide6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes”, *J. Memb. Sci.*, **193**, 209 (2001).
 37. A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K.-V. Peinemann, “Pebax/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ separation: Performance with mixed gases”, *Sepr. Purif. Technol.*, **62**, 110 (2008).
 38. R. S. Murali, S. Sridhar, T. Sankarshana, and Y. V. L. Ravikumar, “Gas permeation behavior of Pebax1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 6530 (2010).
 39. J. C. Chen, X. S. Feng, and A. S. Penlidis, “Gas permeation through poly(ether-b-amide) (PEBAX 2533) block copolymer membranes”, *Sepr. Sci. Technol.*, **39**, 149 (2004).
 40. S. Sridhar, R. Suryamurali, B. Smitha, and T. M. Amabhavi, “Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation”, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **297**, 267 (2007).
 41. J. Potreck, K. Nijmeijer, T. Kosinski, and M. Wessling, “Mixed water vapor/gas transport through the rubbery polymer PEBAX 1074”, *J. Memb. Sci.*, **338**, 11 (2009).
 42. S. Sridhar, B. Smitha, R. Suryamurali, and T. M. Amabhavi, “Synthesis, characterization and gas permeability of an activated carbon-loaded PEBAX 2533 membrane”, *Designed Monomers & Polymers*, **11**, 17 (2008).