



폴리에스터계 동적가교물의 고무함량 및 고무종류에 따른 물성

윤주호[†] · 윤정환 · 하성문 · 김일* · 심상은**

자동차부품연구원, *부산대학교 고분자공학과, **인하대학교 화학공학과
접수일(2013년 1월 18일), 수정일(2013년 1월 17일), 게재확정일(2013년 1월 22일)

Polyether Ester by Rubber Content and Rubber According to the Type of Dynamic Vulcanized Properties (TPEE)

Ju-Ho Yun[†], Jung-Hwan Yun, Seong-Mun Ha, Il Kim*, and Sang-Eun Sim**

KATECH, Environmental Materials and Components R&D Center

*Pusan National University, Department of Polymer Engineering

**Inha University, Department of Chemical Engineering

(Received January 18, 2013, Revised January 17, 2013, Accepted January 22, 2013)

요약 : E-TPE(Engineering Thermoplastic Polyether Ester)는 Ester 관능기를 갖는 Elastomer 소재로서 리사이클이 가능하며 빠른 가공성을 지닌다. 또한 경량성이 뛰어나 자동차의 경우 연비향상에 도움을 주는 친환경 소재로 부각되고 있다. 고무와 엔지니어링 플라스틱의 특성을 모두 가지고 있는 E-TPE는 사용 가능한 온도영역이 넓고, 내열성 및 내유성이 우수하여 자동차 부품소재분야 전기전자분야의 신소재로 주목받고 있으나 국내에서는 원천기술이 부족하여 전량 수입에 의존하고 있는 실정이므로 연구개발이 시급하다. 본 연구에서는 하드 세그먼트로 폴리에스터계(TPEE)를 base로 하여 소프트 세그먼트로 Ethylen-prophylene-Copolymer와 CSM(Choloro sulphonated polyethylene Rubber), VAMAC(Ethylene Acrylic Rubber), NBR(Acrylonitrin Butadiene Rubber)의 탄성체를 1,3-Phenylene-bisoxazoline 가교제로 동적가교 시켜 함량과 첨가된 고무에 따른 물성을 관찰하였다. 그 결과 NBR 첨가된 동적가교물의 물성이 다른 고무에 비해 내열성 및 내유성 향상에 되었음을 확인하였다.

ABSTRACT : E-TPE (Engineering Thermoplastic Polyether Ester) was Ester Elastomer with functional groups as recycling and fast processability. In addition, if the car's lightweight enough to highlight eco-friendly materials that help to improve fuel economy has become. Have all the attributes of the rubber and engineering plastics E-TPE the available temperature area is spacious, heat resistance and oil resistance is excellent but getting attention as a new material in the field of auto parts in the field of electrical and electronic domestic depends entirely on imports by the lack of core technology and has been research and development is urgently needed. In this study, the hard segments, polyester (TPEE) as the base soft elastomers of the segments Ethylen-prophylene-Copolymer and CSM (Choloro sulphonated polyethylene Rubber), VAMAC (Ethylene Acrylic Rubber), NBR (Acrylonitrin Butadiene Rubber), 1, 3-Phenylene-bisoxazoline is dealing with Dynamic Vulcanized by content and added rubber properties, thermal variation observed. As a result, the properties of the dynamic vulcanization with NBR compared to other rubber heat resistance and oil resistance is on the increase.

Keywords : thermoplastic polyether ester, ring-opening polymerization, condensation polymerization, dynamic vulcanization, fine dispersion.

I. 서론

열가소성 탄성체(TPE)는 "리사이클"이 가능하며 빠른 가공성을 지니며, 고무재료의 경우 물성보강을 위하여 충전제를 사용하여 비중이 1.2 ~ 1.6에 이르나 열가소성 탄성체는 1 이하의 "경량성"의 장점으로 인한 연비향상(자동차의 경우) 등 "저탄소 녹색성장"이 절실히 요구되는 현재 시점에 핵심적인 "친

환경 소재"로 부각되고 있다.

TPE는 스티렌계(TPS), 올레핀계(TPO), 염화비닐계(TPVC) 등 범용계와 폴리에스터계(TPEE), 우레탄계(TPU), 폴리아미드계(TPAE) 등의 엔지니어링계 등으로 구분할 수 있으며, TPE는 일반적으로 열가소성 플라스틱용 성형기로 용이하게 가공되고 가황공정이 필요 없어 가황고무에 비해 리사이클이 용이, 높은 생산성, 높은 형상자유도, 높은 내환경특성, 낮은 성형수축성, 다양한 가공법 적용 등의 효과가 있기 때문에 자동차를 비롯한 산업분야에 적용 확대 추세이다.^{1,2}

[†] Corresponding Author. E-mail: jhyun@katech.ac.kr

TPE 소재 중에서 TPEE는 고무와 엔지니어링 플라스틱의 특성을 모두 가지고 있으며 특히 다른 열가소성 엘라스토머와 비교해 볼 때 사용가능한 온도영역이 넓고, 또한 내열성 및 내유성이 우수하여 자동차 부품소재분야나 전기전자분야의 신소재로서 주목 받고 있다. 또한 자동차부품용 TPEE는 흡음성이 요구되는 Door Latch나 AT (Automatic) 자동차의 Lever Slide Plate 등으로 영역을 넓혀가고 있고 최근에는 컵홀더 등의 Shutter 표피재, 핸들, 내장 에어백에 포함되는 엠블렘(Emblem), 에어백커버, 시트용 섬유소재, 연료계 호스, 튜브, 벨로우 등의 내외장재용으로 수요가 다양하며, 휴대전화 관련제품의 다기능화로 이어폰 잭의 커버, 카메라 부품 수요가 증가하고 있으며, IT관련 내부부품 용기, 패키징 등의 이송부품 수요도 늘고 있고, 이밖에도 최근 호황을 맞은 건설기계의 유

압호스 등에도 사용하고 있다. TPEE의 탄성은 하드세그먼트가 결정성을 형성하는 물리적 가교점으로 되고 무정형의 소프트세그먼트가 유연성을 형성하는 것에 의해 발현되며, 하드세그먼트는 주로 강직성, 모듈러스, 기계적 강도, 내열성, 내유-내약품성 등에 큰 영향을 미치고 소프트 세그먼트는 주로 고무탄성, 저온특성, MVTR(투습성)등에 영향을 미치는데, 하드세그먼트의 구성 비율이 높은 경우에는 엔지니어링 플라스틱의 특성인 강도, 강성, 내열, 내약품성 등이 우수한 반면, 소프트가 높은 경우에는 엘라스토머로서의 특성인 반발탄성, 유연성, 내충격성, 제음성 등이 우수한 특징이 나타내기 때문에 분자설계, 각 세그먼트의 종류, 중합방법, 분자량, 분자량 분포, 가교구조 등에 의해 수요 특성에 맞는 물질 구현이 가능하며 임계성능을 극복할 수 있다. 또 TPEE는 사용 가능한 온도z

Table 1. Elastomer Properties Table
(A: excellent B: good C: possibility D: impossible)

| Elastomer | | NBR | EPM | CSM | ACM |
|---------------------|---------------------------------------|---|--|--|--|
| Characteristics | | Resistance to heat, abrasion and good mechanical resistance | Resistance to ozone, acids, diluted bases | Resistance to ozone, chemicals, abrasion | Resistance to oils at high temperature |
| Rubber content | | 1.00~1.20 | 0.86~0.87 | 1.11~1.18 | 1.09~1.10 |
| Physical properties | Hardness Durometer (Shore A) | 40~90 | 40~90 | 50~90 | 40~60 |
| | Tensile Strength(kg/cm ²) | 50~250 | 50~200 | 70~200 | 60~140 |
| | Elongation(%) | 100~500 | 100~500 | 100~500 | 190~400 |
| | Resilience or Rebound rating | B | B | B | C |
| | Temperature range (°C) | 100~120-25 | 150-60~-40 | 130-25 | 160-30~-10 |
| | Abrasion resistance | A | C | A | C |
| | Flex cracking resistance | B | B | B | B |
| | Ozone Resistance | D | A | A | A |
| | Compression set rating | B | B | C | C |
| | Gas permeability rating | B | C | B | C |
| | Flame resistance | D | D | B | D |
| | Electrical resistance(W.cm) | 2~10 | 12~15 | 14 | 8~10 |
| Tg | -56->-22 | ----- | -34 | ----- | |
| Chemical properties | Lubricant | | D | B | A |
| | Fuel oils | B | D | C | C |
| | Petroleum Aliphatic | A | D | B | B |
| | Petroleum Aromatic | D | D | D | D |
| | Chlorinated solvents | D | D | D | D |
| | Alcohols | A | A | A | D |
| | Ketones | D | B | C | D |
| | Water | A | A | A | C |
| | Acid (dilute) | B | A | A | C |
| | Acide (concentrated) | D | B | B | D |
| Alkalies | B | A | A | D | |
| Applications | | O-ring in contact with fuels/oils, gaskets | Electrical appliances, gaskets for automotive. | Maritime, outdoor applications, cables. | Oil seal, packing for automotive |

영역이 넓고, 내열성 및 내유성이 우수하여 자동차 부품소재 분나 전기전자분야의 신소재로 주목받고 있으나 국내에서는 원천기술이 부족하여 전량 수입에 의존하고 있는 실정이므로 연구개발이 시급하다.

본 연구에서는 하드 세그먼트로 폴리에스테르계(TPEE)를 base로 하여 소프트 세그먼트로 Ethylen-propylene-Copolymer 와 CSM(Choloro sulphonated polyethylene Rubber), VAMAC (Ethylene Acrylic Rubber), NBR(Acrylonitrin Butadiene Rubber)의 탄성체를 1,3-Phenylene -bisoxazoline 가교제로 동적가교시켜 함량과 첨가된 탄성체에 따른 물성(내열노화, 내유 침적), 열적변화를 관찰하였다.³⁻¹⁰ 본 연구에서 첨가한 소프트 세그먼트 중 Ethylen-propylene-Copolymer는 Ethylene, Propylene으로 이루어진 합성고무로 Sulfur, Phenol Resin, 방사선 등으로 가황할 수 있으며, 특히 Diene은 Sulfur가황이 가능하도록 하기 위한 것으로 내오존성, 내후성, 내열성, 내용제성 등이 뛰어나고 다른 합성고무에 비하여 비중이 작으며, 충전제, 오일등의 고충전이 가능하여 경제성이 매우 뛰어난 합성고무이다. 자동차용 Body sealing, 타이어 튜브, 호스, 벨트, 전선, 각종 공업용품, 기타 Polyolefin 개질제 등 넓고 다양한 용도로 사용되고 있다. CSM(Choloro sulphonated polyethylene Rubber)는 폴리에틸렌에 염소와 아황산가스를 반응시켜, 가황 가능한 탄성체로 변화시켜 만든 합성고무의 일종으로 금속산화물 등으로 가황되어 특히 내오존성, 내열성, 착색 안정성이 우수하며, 장기간 외부 노출시도 변색치 않고 밝은 색상을 유지한다. 또한 배합에 따라 우수한 기계적 특성, 높은 인장강도, 내마모성을 얻을 수 있다. VAMAC (Ethylene Acrylic Rubber)는 에틸렌, 메틸 아크릴레이트에 카르복실산기를 가진 가교단량체와의 삼원 공중합체로 고분자내의 카르복실산기는 디아민같은 이 작용기성 반응물(bifunctional reagents)에 의해 가교가 된다. 완전히 포화된 사슬은 우수한 내오존성, 내열성을 부여하는 반면, 메틸 아크릴레이트기는 내유성을 나타내며, 이 고분자는 할로젠을 함유하지 않고, 내후성이나 내노화성은 150도까지 비교적 좋은 편으로 동력 조향장치호스, 스파크플러그 부츠 및 변속기 쉘등에 적용된다. NBR(Acrylonitrin Butadiene Rubber)의 경우 유화중합에 의하여 제조된 아크릴로니트릴과 부타디엔의 공중합체로 가장 널리 사용되고 있는 내유성고무로 니트릴함량이 42~46%의 극고 니트릴, 36~41%의 고 니트릴, 31~35%의 중고 니트릴, 25~30%의 저 니트릴등으로 분류된다. 니트릴함량의 증대에 따라서 내유성, 내마모성, 기계적 성질이 향상되지만 내한성, 신장성, 탄성은 저하된다. 인쇄용물, 내유성호스, 자동차용 부품 등에 널리 사용된다. 본 연구에서 첨가된 고무들의 물성은 Table 1에서 나타내었다.

하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 동적가교시 요구되는 성능을 발휘하지 못하는 경우가 많아서 이를 보완하기 위해서 여러 가지 첨가제를 혼합하여 사용한다. 일반적으로 첨가제는 단독으로 사용하지 않고 요구되는 물성에 따라서 여러 종류를

적정수준까지 혼합 사용한다. 고분자 첨가제는 수지 고유의 물성을 저하시키지 않으면서, 요구되는 물성 및 특성을 향상시켜야 한다. 가공기술의 변화와 제품 용도의 다양화에 따라 첨가제에 대한 요구도 달라진다. 어떠한 첨가제일지라도 요구 특성을 만족시킬 수 없으므로 사용하는 방법, 양에 따라 최종의 물성이 상이하게 나타난다. 첨가제는 플라스틱 또는 합성수지의 가공을 용이하게 하고 이들 제품의 취약한 물성을 보완, 개선시키기 위하여 가공이나 중합과정에 첨가하는 화학물질을 말한다. 기능에 따라 화학적, 물리적 성질을 개선하는 것과 가공성을 개선하는 것으로 크게 구분할 수가 있다. 최근에는 첨가제의 사용범주가 첨가제가 가지는 단순한 보조재료라는 의미를 넘어 최종 성능에 결정적인 영향을 미치는 필수적인 핵심소재로서 인식되고 있으며 그 기능도 다양화되고 있다.

첨가제로 산화방지제, 자외선 안정제, 가교제를 사용하는 데, 산화방지제를 주요 목적으로는 단량체로부터 고분자를 합성하는 중합공정, 가공, 저장 그리고 최종적으로 사용하는 모든 과정에서 발생하는 라디칼을 차단하거나 생성된 라디칼의 개시 반응을 중지시키는 역할을 위해 첨가하였고, 자외선 안정제는 플라스틱, 고무등 고분자 화합물은 열 뿐만아니라 빛에 의해서도 분해되어 노화가 일어난다. 특히 태양광선중 290 ~ 400 nm에 해당하는 자외선은 강력한 에너지를 가지고 있어 플라스틱의 변색, 표면 갈라짐, 기계적 물성저하등 플라스틱 노화의 주요인으로 작용한다. 자외선 안정제는 태양광선중 자외선을 선택적으로 흡수하여 열에너지로 바꾸거나 자외선으로부터 분해되어 생성된 자유라디칼을 소멸시킴으로서 자외선으로부터 플라스틱이 분해되는 것을 미연에 방지해 주는 역할을 수행한다. 이러한 자외선을 차단하거나 흡수하여 플라스틱을 보호할 목적으로 첨가한다. 가교제는 선상고분자 화합물의 분자를 서로 화학 결합시켜서 그물구조를 취하기 위한 물질로 고무의 경우 가황제에 해당되지만 최근 황 이외의 많은 종류가 있기 때문에 가황제를 가교제에 포함하여 부르기도 한다. 최근에는 유기과산화물(Organic Peroxide)이 고무, 실리콘고무의 대표적인 가교제 및 경화제로 쓰이는데, 본 연구에서는 유기과산화물(Organic Peroxide)을 첨가하여 동적가교물을 제조하였다.

II. 실험

본 연구에서 하드 세그먼트로 폴리에스테르계(TPEE)를 base로 하여 소프트 세그먼트로 Ethylen-propylene-Copolymer와 CSM(Choloro sulphonated polyethylene Rubber), VAMAC (Ethylene Acrylic Rubber), NBR(Acrylonitrin Butadiene Rubber)의 고무를 첨가하여 동적가교를 시켰다. 동적 가교시 첨가제로 가교제는 유기산합물인 1,3-PBO를 첨가 하였고, 산화방지제로 I1010, 자외선 안정제로 UV-3529 소량 첨가 하였다.

TPEE는 사용하기 전에 90 °C의 열풍건조기에서 24시간 건조 후 탄성체 및 첨가제와 이축압출혼련기(Barrel/diameter : 32 mm, length/diameter: 40)를 이용하여 160~220 °C에서 압출하였다. 이에 혼합한 배합표는 Table 2에 나타내었다. 압출을 통해 얻어진 시료를 펠렛으로 만든 후 80 °C의 진공건조기에서 24시간 동안 건조 후 사출기를 이용하여 210~240 °C에서 물리적 성질 조사를 위한 시편을 제조하였다.¹¹⁻¹⁵

사출 시편의 인장실험은 ASTM-D412 규격에 따라 진행하였으며, 측정에 이용된 시편은 시편절단기를 사용하여 아령 3호 형태로 제조하였고, 인장시험은 UTM (United 社, STM-10E)으로 상온에서 500 mm/min의 속도로 측정 5개 sample의 평균값을 취하였다. 경도는 ASTM D2240에서 규정한 방식으로 경도 시험기 (Shore A, D type)를 이용하여 측정하고, 시편의 두께는 10 mm 이상으로 경도계로 누른 후 5초 후의 값을 7번 측정된 실험결과의 평균값을 취하였다.

신율 측정은 ASTM D412 규격에 따라 UTM을 이용하여 상온에서 시행하였으며, test speed와 return speed는 동일하게 분당 10 mm, hold time은 1분으로 모든 샘플에 대해 동일하게 시행하였다. 이때 신율(%)은 인장을 가하기 전의 기준길이 (Lo)가 50% 또는 100% 인장을, 일정속도로 가한 후 동일한 속도로 회복시켜, 변화된 기준길이(L)를 측정하여 이들의 차이로 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{Tension set}(\%) = (L-L_0)/L_0 \times 100$$

내열성은 제조된 시편을 150°C에서 1000 hrs 내열 노화 시킨 후 위와 같은 방법을 이용하여 인장강도변화율, 신율 변화율, 경도 변화율을 측정하였으며, 내유성은 위 시험과 동일한 아령 3호 시편을 제조하고, 오일로는 ASTM NO 1. Oil, ASTM NO 3. Oil 을 이용하였다. 시료는 168°C에서 1000 hrs 동안 오일에 담근 후 꺼내어 증가된 무게를 측정하여 체적변화율와 동인장강도 변화율, 경도변화율 구하였다.

사출 시편의 열적 성질은 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter; DSC, TA DSC2910)를 이용하여 사출시편에서 약 5 mg의 시료를 채취하여 알루미늄 팬에 넣은 후 질소기 체분위기 하에서 상온부터 400 °C까지 10 °C/min로 승온 시키면서 열적 성질을 조사하였다. 열적 안정성은 TGA (Thermogravimetric analyzer, Shimadzu 社, TGA-50)를 사용하여 시료에서 약 5 mg 정도를 취하여 10 °C/min의 승온 속도로 상온에서 700 °C까지 질소 분위기하에서 스캔하여 온도에 따른 중량감소를 조사하였다. 이때, 질소 gas의 퍼지속도는 60 ml/min로 하였다.

소프트세그먼트의 분산상태를 알기 위해서 SEM을 이용하여 시편을 파단하여 도메인들의 분산 상태를 확인하였다.

Table 2. Thermoplastic Polyether Ester Dynamic Vulcanization Mixing Table

| Hytrel | Vamac | NBR | CSM | Ethylen-propylene-Copolymer | Corss-linking agent | antioxidant | UV-tranquilizer | aggregate |
|----------|-------|------|------|-----------------------------|---------------------|-------------|-----------------|-----------|
| | | | | | DCP-C | | I1010 | |
| HTR8341C | GR | | | | | | | |
| 4.95 | - | - | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.7 | 0.25 | - | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.45 | 0.5 | - | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.2 | 0.75 | - | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 3.95 | 1 | - | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.95 | - | - | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.95 | - | - | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.95 | - | - | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.95 | - | - | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.7 | - | 0.25 | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.45 | - | 0.5 | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.2 | - | 0.75 | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 3.95 | - | 1 | - | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.7 | - | - | 0.25 | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.45 | - | - | 0.5 | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.2 | - | - | 0.75 | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 3.95 | - | - | 1 | - | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.7 | - | - | - | 0.25 | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.45 | - | - | - | 0.5 | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 4.2 | - | - | - | 0.75 | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |
| 3.95 | - | - | - | 1 | 0.025 | 0.01 | 0.015 | 5 |

III. 결과 및 고찰

Figure. 1, 2는 동적가교 시킨 가교물의 인장강도와 신율을 탄성체 함량의 따라 비교하여 각각 나타내었다. 동적가교 시킨 가교물 중 고무 함량이 증가함에 따라 첨가된 가교물이 인장강도와 신율 모두 감소하는 것은 확인하였지만, VAMAC은 함량이 증가함에 따라 인장강도와 신율이 증가함을 보였다. 이는 에틸렌 아크릴 고무는 높은 인장강도를 가지고 있어, TPEE와 동적가교를 이루면서 가교물의 인장강도 및 신율이 증가 하는 것으로 보인다. Figure. 3은 경도를 고무의 함량에 따라 비교한 데이터로 고무가 첨가되어 경도가 증가하는 것을 보였지만, 고무함량이 증가 할수록 경도가 감소가 나타났다. 이는 함량이 적을 때는 TPEE와 가교가 잘 이루어 졌지만, 함량이 증가하여 제대로 된 가교를 이루지 못하여 물성이 저하 되는 것으로 판단된다.

Figure. 4-6에는 동적가교 시킨 가교물의 내열특성을 고무 함량의 따라 비교하여 나타내었다. 동적가교 시킨 가교물 중 NBR, VAMAC이 첨가된 시편의 인장강도 변화율, 신율변화율, 온도 변화율이 작음을 확인, VAMAC의 경우 에틸렌, 메틸

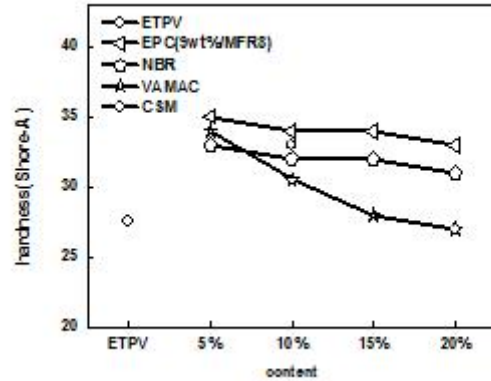


Figure. 3. hardness properties

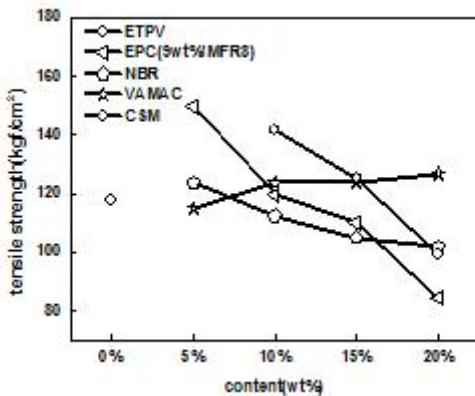


Figure. 1. tensile strength properties

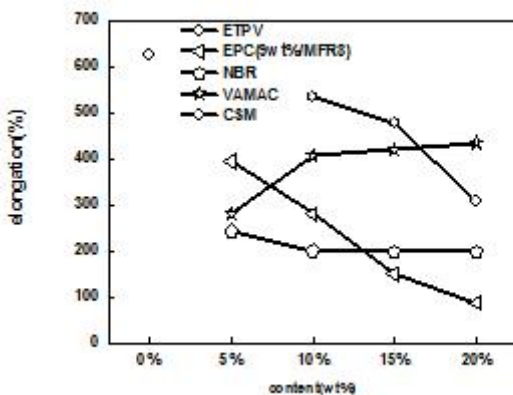
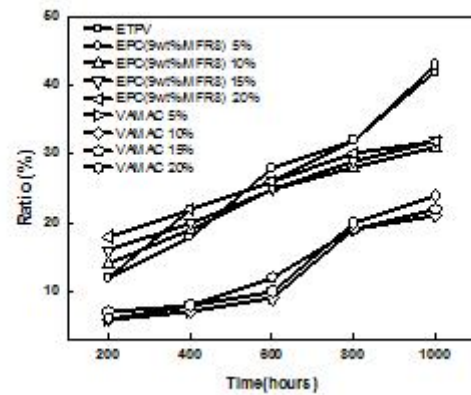
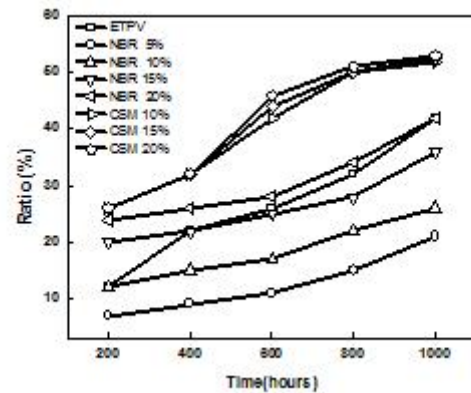


Figure. 2. Elongation properties

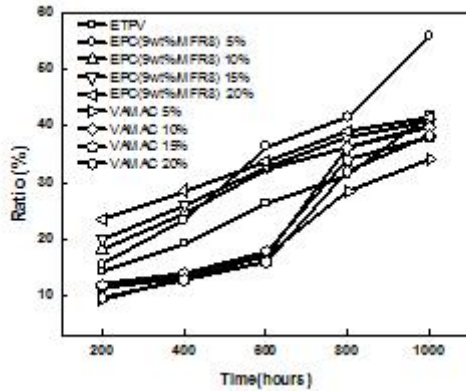


a)

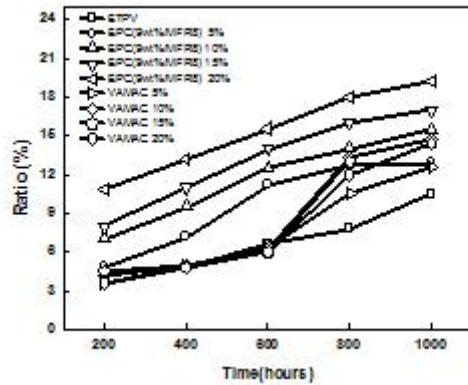


b)

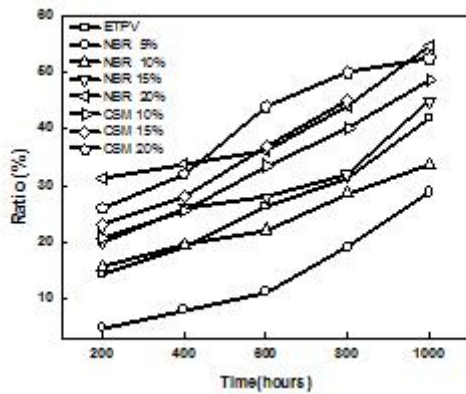
Figure. 4. According to the heat-resistant characteristics tensile strength the rate of change (a: EPC, VAMAC/ b: NBR, CSM)



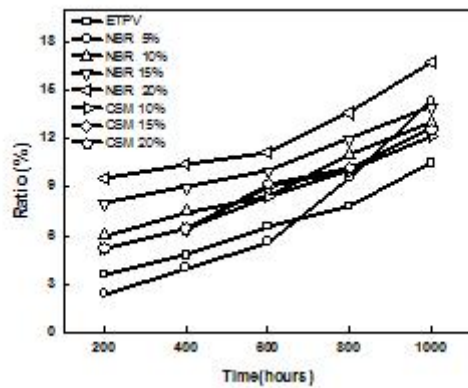
a)



a)



b)



b)

Figure 5. According to the heat-resistant characteristics Elongation the rate of change (a: EPC, VAMAC/ b: NBR, CSM)

Figure 6. According to the heat-resistant characteristics hardness the rate of change (a: EPC, VAMAC/ b: NBR, CSM)

아크릴레이트에 카르복실산기를 가진 가교단량체와의 삼원 공중합체이며, 고분자내의 카르복실산기는 디아민같은 이작용기성 반응물(bifunctional reagents)에 의해 가교가 가능하게 되는데 완전히 포화된 사슬은 내열성 향상에 도움을 주어 변화율이 적게 측정 되는 것으로 판단된다. 함량이 5 wt% 물성이 좋아지는 것은 함량이 적을 때는 TPEE와 가교가 함량이 증가하여 제대로 된 가교를 이루지 못하여 물성이 저하되는 것으로 보인다.

Figure. 7~12에는 ASTM oil#1 Oil, ASTM oil#3 Oil 내유성 테스트 결과를 나타내었다. 각 시료들을 ASTM oil#1과 ASTM oil#3 Oil에 각각 168°C에서 100시간 동안 담근 후 내유성을 평가하였다. 인장강도 변화율의 경우 ASTM oil#1과 ASTM oil#3 중에서 ASTM oil#3에 침적된 시료의 변화율이 더 적게 나타났으며, NBR이 첨가된 시료에서 변화율이 가장 적게 나타났다. 경도변화율의 경우 인장변화율과 같이 ASTM oil#1과

ASTM oil#3 중에서 ASTM oil#3에 침적된 시료의 변화율이 더 적게 나타났으며, 가장 적은 변화율을 나타낸 시료는 VAMAC 20 wt%가 첨가된 시료로 ASTM oil#3에서 5% 이하의 변화율을 보였다. 체적변화의 경우 ASTM oil#1과 ASTM oil#3 중에서 ASTM oil#3에 침적된 시료의 변화율 더 적게 나타났으며, NBR이 첨가된 시료에서 변화율이 적게 나타나, 더 우수한 내유성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 탄성체가 첨가된 TPEE는 ASTM oil#1에 비하여 ASTM oil#3에 침적된 시료의 물성 변화가 적게 나타나는 것으로 보아 ASTM oil#3에서 더 우수한 내유성을 보이는 것을 확인하였고, NBR이 첨가된 가교물이 다른 동적가교 블레드물에 비해 우수한 내유성을 나타내었다. 내유성 평가에서는 NBR이 첨가된 가교물에서 전체적인 물성 변화가 적게 보이고, NBR의 경우 내유성에 우수한 물성을 보이는 고무로 TPEE에 첨가되어 물성을 향상 시킨 것으로 보인다.

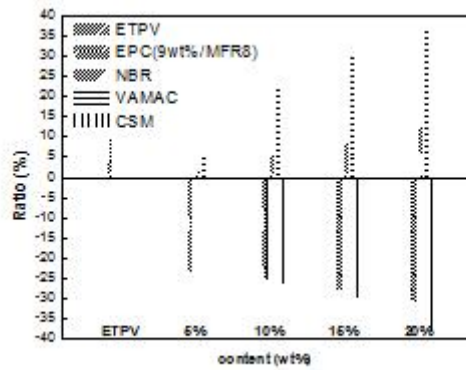


Figure 7. According to the Oil Resistance tensile strength the rate of change (ASTM #1 Oil)

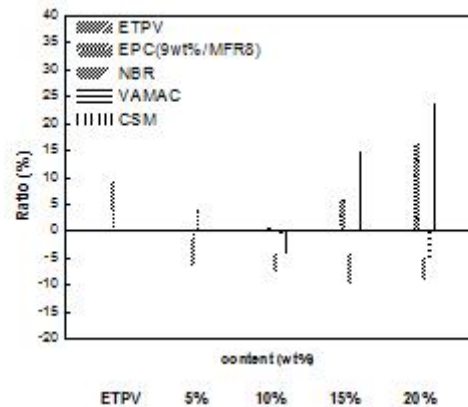


Figure 10. According to the Oil Resistance tensile strength the rate of change (ASTM #3 Oil)

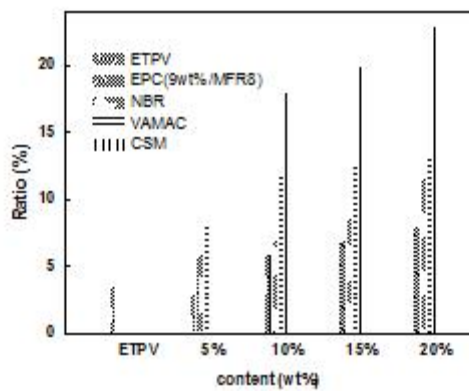


Figure 8. According to the Oil Resistance Elongation the rate of change (ASTM #1 Oil)

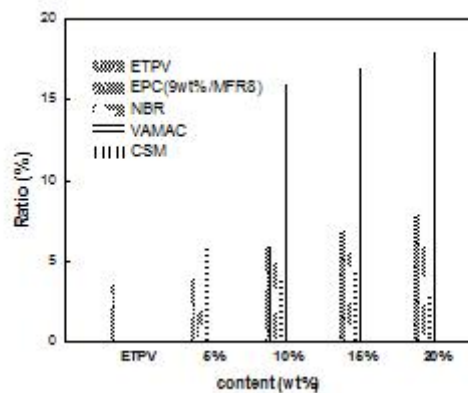


Figure 11. According to the Oil Resistance Elongation the rate of change (ASTM #3 Oil)

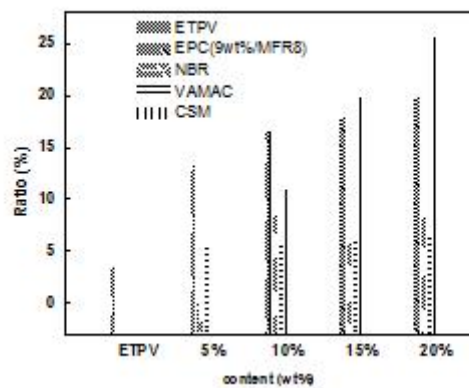


Figure 9. According to the Oil Resistance hardness the rate of change (ASTM #1 Oil)

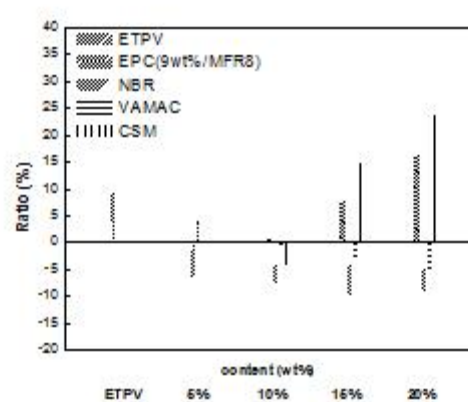


Figure 12. According to the Oil Resistance hardness the rate of change (ASTM #3 Oil)

Figure 13에는 TPEE에 탄성체를 동적가교 시킨 시료를 DSC 를 이용하여 승온을 통하여 얻은 thermogram을 나타내었다. Figure 13에서 결정화에 기인하는 발열 피크가 탄성체를 함유 하지 않은 시료에서는 200 °C에서 관찰되었으며, 탄성체를 동 적가교 시킨 시료의 경우 결정화가 탄성체의 종류와 관계없이 약 15 °C 높은 온도에서 관찰 되었고, 이에 탄성체의 첨가에 따라 용융온도가 증가함을 확인, 열적 안정성은 TGA를 이용해 분석하여 얻은 온도에 따른 중량감소곡선을 Figure 11.에 나타 내었다. 탄성체가 첨가된지 않은 TPEE에 비해 동적가교 시킨 가교물이 초기 열분해온도가 증가를 알 수 있는데, 탄 성체가 첨가 되어 제조된 동적가교 가교의 초기열분해 온도 (5% 중량 감소온도)가 기본 TPEE에 비해 약 50 °C 정도 증가를 탄성체를 함께 첨가한 제조물의 온도증가가 최대 60 °C 정도인 것을 알 수 있다. 이를 통하여 탄성체를 첨가하여 동적가교를 시키는 경우 열적 안정성이 증가함을 알 수 있었다.

일반적으로 가교된 고무의 열분해 온도는 가교되지 않은 경우에 비하여 높게 나타나게 된다. 이는 가교결합을 끊는 데

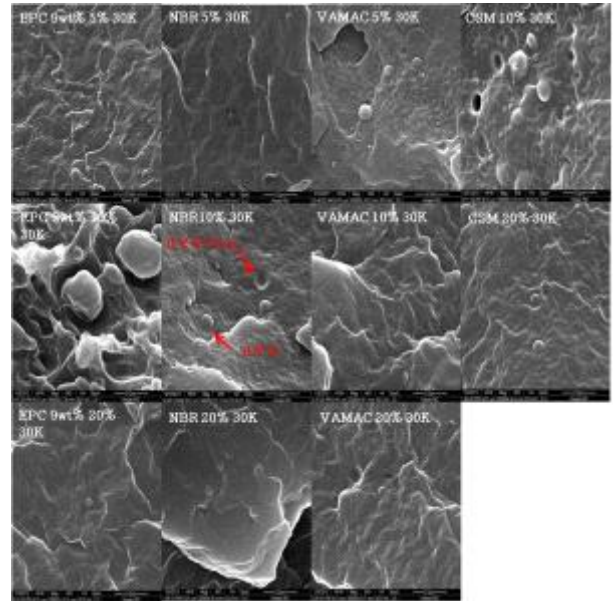


Fig. 15. SEM images

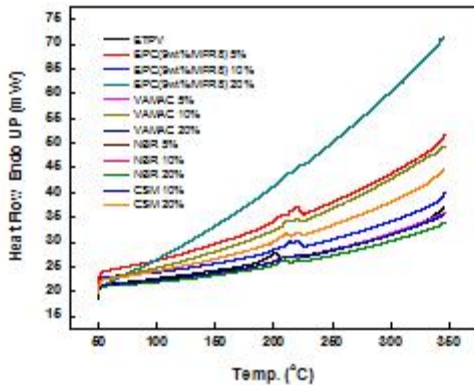


Figure 13. DSC thermograms

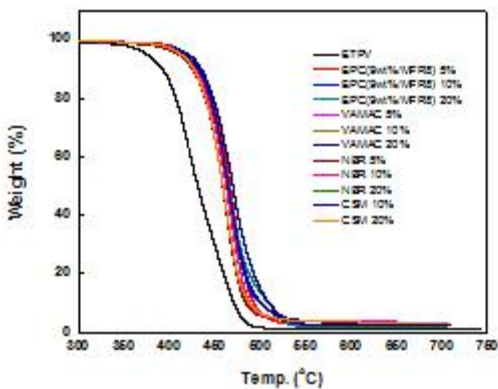


Figure 14. TGA thermograms

있어 그 만큼의 많은 에너지가 요구되기 때문이다. 또한, 가교 의 경우 구성성분간의 결합력에 따라 열분해온도의 증가효과 를 관찰 할 수 있게 된다¹⁶. SEM을 이용해서 시편의 파단면을 관찰한 결과 고무도메인들이 표면에 잘 분산되어 있는것을 확인하였다. 본 실험에서는 탄성체와 가교제를 첨가함으로써 고무상의 가교도를 증가시켰고, 구성성분간의 계면장력을 감 소시키고 계면접착력을 향상시켜 우수한 열적안정성을 갖는 TPEE를 만들 수 있었다고 판단된다.

IV. 결론

본 연구에서는 폴리에스테르계(TPEE)의 내유성과 내열성을 향상 시키기 위하여 하드 세그먼트로 폴리에스테르계(TPEE)를 base로 하여 소프트 세그먼트로 Ethylen-propylene-Copolymer 와 CSM(Choloro sulphonated polyethylene Rubber), VAMAC (Ethylene Acrylic Rubber), NBR(Acrylonitrin Butadiene Rubber) 의 탄성체를 1,3-Phenylene- bisoxazoline 가교제로 동적가교 시켜 함량과 첨가된 탄성체에 따른 물성, 열적변화를 관찰하 였다. 탄성체를 첨가된 동적가교된 블랜드물에서 NBR 첨가 된 블랜드물의 내열성 인장강도변화와 신율변화 및 경도변화 가 적게 나타났고, 함량이 5wt%에서 가장 내열성이 좋게 나타 났다.

내유성 시험에서는 ASTM oil#1과 ASTM oil#3에서 동적가 교된 블랜드물이 ASTM oil#3 오일에서 내유성이 더 우수 한 것을 확인하였고, NBR과 VAMAC이 첨가된 블랜드물의 시료 가 내유성이 우수한 것을 확인하였다.

열적 특성을 확인 결과 탄성체 함유된 동적가교물의 용융온도가 20 °C 정도 증가 하였으며, 열분해온도는 50 °C가 증가하였다. 이는 탄성체와 가교제를 첨가함으로써 고무상의 가교도를 증가시켰고, 구성성분간의 계면장력을 감소시키고 계면접착력을 향상시켜 우수한 열적안정성을 갖는 TPEE를 만들 수 있었다.

참고문헌

1. S.K. De, A.K. Bhowmick, Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends (Horwood, New York, 1990).
2. G. Holden, N.R. Legge, R.P. Quirk, Thermoplastic Elastomers (Hanser, Munich, 1996).
3. A. Y. Coran and R. Patel, Rubber Chem. & Technol., **56**, 1045 (1983).
4. S. George and S. Thomas, Polymer., 41, 1507 (2000).
5. S. George, K. Ramamurthy, J.S. Anand and G. Groeninckx, Polymer., **0**, 4325 (1999).
6. S. George, K.T. Varughese and S. Thomas, Polymer., **41**, 5485 (2000).
7. S. George, R. Joseph, S. Thomas and K.T. Varughese, Polymer., **36**, 4405 (1995).
8. S. George, NR. Neelakantan and K.T. Varughese, J. Polym. Sci. B: Polym Phys., **35**, 2309 (1997).
9. S. George, L. Prasannakumari, P. Koshy, and K.T. Varughese S. Thomas, Materials Letters., **26**, 51 (1996).
10. S. George, R. Joseph and S. Thomas, J. Appl. polym. Sci. **57**, 449 (1995).
11. Y.J. Sun, G.H. Hu and M. Lambla. Angew. Makromol. Chem. **229**, 1 (1995).
12. H. Cartier and G.H. Hu, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. **36**, 1053 (1998).
13. H. Huang and N.C. Liu, J. Appl. polym. Sci. **67**, 1957 (1998).
14. L.F. Chen, B. Wong and W.E. Baker, Polym. Eng. Sci. **36**, 1594 (1996).
15. X. Zhang, H. Huang and Y. Zhang, J. Appl. polym. Sci. **85**, 2862 (2002).
16. X. Yuan, Z. Peng and Y. Zhang, J. Appl. polym. Sci. **77**, 2740 (2000).