

# 열가소성 탄성체 개발의 최근 동향

김정안 · 조재철 · 곽순종 · 김광웅

## 1. 서 론

통상 고분자는 플라스틱이라고 혼돈하고 있다. 그 기준은 애매모호하다. 구성 분자량이 어느 정도인가에 따라서 올리고머(oligomer)와 고분자(polymer)로 나누기도 한다. 통상 분자량이 수십만 이상이면 고체 상태로 존재하게 되는데, 분자량 측면에서 고분자는 수천에서 수백만 정도로서 그 종류는 매우 다양하다. 한편 고분자는 천연 고분자(natural polymer)와 합성 고분자(synthetic polymer)로 대별할 수 있는데, 예를 들면, 천연 고분자로는 셀룰로오스, 과당, 단백질 등이 있으며, 자연 발생적으로 얻어질 수 있는 고분자들이다. 그러나 합성 고분자는 제조 후 그 자체로는 사용이 불가능하기 때문에 다양한 첨가제(additives)와 함께 가공을 통하여 필요한 곳에 사용하고 있다. 또한 가공 후 구조에 따라 열경화성(thermoset) 및 열가소성(thermoplastics) 고분자로 구분하기도 한다. 열경화성 고분자는 가공 후 가교(cross-linking)가 일어나 재가공이 불가능해 지는 경우의 고분자를 일컫고, 열가소성 고분자는 분자량은 감소하더라도 재가공이 가능한 경우의 고분자를 일컫는다. 또한 고분자

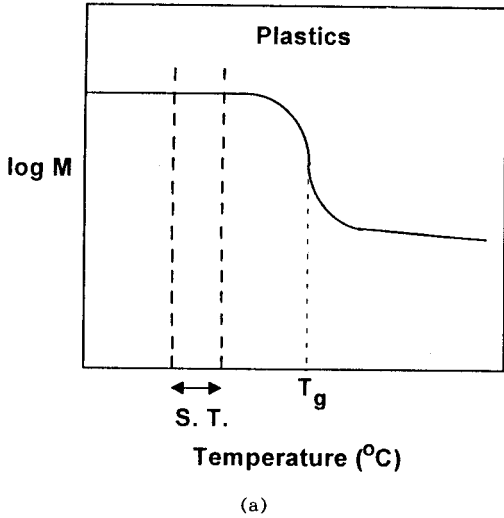
는 제조 방법에 있어서 반응 기구(mechanism)에 따라 2가지로 구분할 수 있다. 분자량의 증가가 중축합형(condensation) 고분자와 같이 단계 성장(step-growth)에 의한 경우와 이종 결합을 갖는 단량체(monomer)가 어떤 활성체(active species)에 의해 반복적으로 분자량이 증가하는 사슬 성장(chain-growth)에 의한 경우로 구분할 수 있다. 특히, 사슬 성장 반응 기구는 활성체의 종류에 따라, 라디칼, 양이온, 음이온 및 배위 중합 등이 있는데, 반응 단량체의 종류에 따라 사용되는 활성체가 선택되어야 한다.

합성 고분자는 플라스틱과 고무로 대별할 수가 있을 것이다. 그림 1에서와 같이 다양한 방법에 의하여 제조된 고분자는 서비스 온도(통상 상온)에서 모듈러스( $M$ ; modulus; 딱딱함의 정도)가 유리전이온도( $T_g$ ; glass transition temperature)에서의 값보다 크면 플라스틱이라고 하며, 그 값이 유리전이온도에서의 값보다 상대적으로 작으면 탄성체(elastomer)라 할 수 있다. 여기서 열역학적으로 유리전이온도에 대한 정의는 다소 어렵지만, 현상학적으로 다음과 같이 단순하게 이해할 수 있다. 유리전이온도는 어떤 온도에서 고분자 사슬 운동의 정도

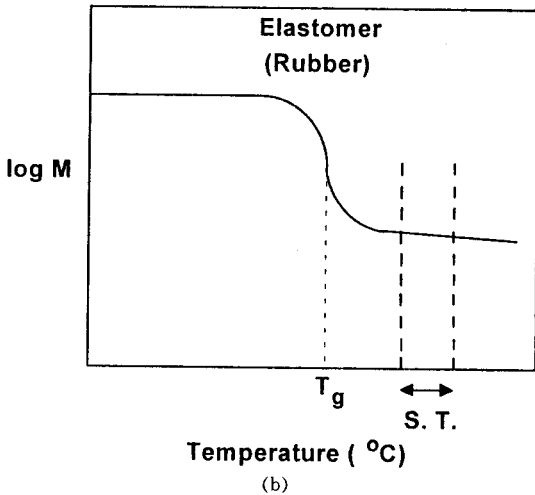
김정안	조재철	곽순종	김광웅
1980 서울대학교 화공과(학사)	1992 서울대학교 섬유·고분자과(학사)	1985 서울대학교 화공과(학사)	1966 서울대학교 화공과(학사)
1987 미국 예르콘대 고분자과(석사)	1994 서울대학교 섬유·고분자과(석사)	1987 서울대학교 화공과(석사)	1970 미국 Polytechnic Institute(석·박사)
1990 미국 예르콘대 고분자과(박사)	1994~ 서울대 섬유·고분자과 현재 박사과정	1994 미국 Rensseler PolyTech.(Post-doc)	1979 한국과학기술원 공정연구실장
1989~ 1991 미국 예르콘대(Post-doc)		1995~ 한국과학기술연구원 고분 현재 자하이브리드센타 선임연구원	1990 과학기술처 화공연구조정관
1994~ 현재 한국과학기술연구원 자하이브리드센타 책임연구원, 서울대 초빙조교수			1995 한국과학기술연구소 고분자연구부장
			1997~ 현재 한국과학기술연구원 하이브리드센타 책임연구원 한·리 협력센터장

### Recent Trends in the Development of Thermoplastic Elastomers

한국과학기술연구원 고분자하이브리드센타(Jungahn Kim, Jae Cheol Cho, Soonjong Kwak, and Kwang Ung Kim, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)



(a)



(b)

그림 1. Comparison of modulus ( $M$ ) of plastics (a) and elastomer (b) in relation with service temperature (S. T.).

로서 이해할 수 있을 것이다. 고분자 사슬(chain)은 어떤 특정 온도 이하에서는 오직 진동(vibration) 운동만 가능하며, 그 이상에서는 사슬 자체의 회전 운동(rotational motion)이나 뒤틀림 운동(twisting motion)이 가능한 온도를 유리전이온도라 정의할 수 있을 것이다.

우리가 익히 알고 있는 고무(rubber)와 탄성체를 명확히 구별하지 않고 혼용하고 있지만 고무는 탄성체의 일종으로 분류할 수 있는데, 어떤 탄성체를 가교화(vulcanization)시키면 “탄성” 고체(“elastic” solid)가 되는데, 이를 일컬어 고무라 한다. 이러한 관점에서, 플라스틱과 열가소성 탄성체와 고무와의 성질 및 가공성 등을 고려할 때, 그림 2에서와 같이 재미있게 표현할 수 있다.<sup>1</sup>

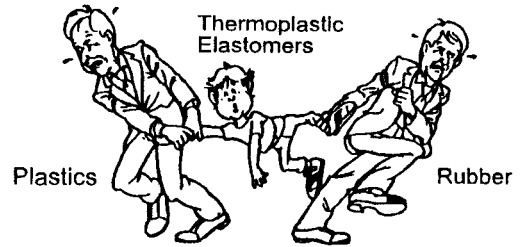


그림 2. Representation of thermoplastic elastomer between plastics and rubber.<sup>1</sup>

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)란 열적으로 가공이 가능하며, 물성이 가교에 의한 고무의 성질을 가져야 하는 특징을 가진 고분자 물질임을 쉽게 알 수 있다. 여기서, 열가소성 탄성체 개발의 역사, 종류 및 적용성을 조사하고, 최근의 연구 개발 동향과 미래의 발전 방향에 대하여 알아 보고자 한다.

## 2. 열가소성 탄성체의 역사

열가소성 탄성체 발전 방향은 여러 문헌에 잘 설명되고 있다.<sup>1,2</sup> 열가소성 탄성체 제조의 시작은 1926년 W. Semon에<sup>3</sup> 의해 PVC에 가소제를 첨가하여 탄성체 성질을 발견한 이후, 1938년 Bolland와 Melville 등이<sup>4</sup> 처음으로 블록 공중합체를 이용한 열가소성 탄성체를 학술적으로 밝힌 바 있다. 1930년대와 1940년대에는 polyamides, polyester amides 타입의 탄성체가 소개되었으며, 그 이후 Flory, Mark 및 Tobolsky 등 많은 사람들의 연구에 의하여 이 분야에 괄목할 만한 발전이 이루어졌다. 실제, 열가소성 탄성체는 1960년대 미국의 Shell Chemical사에서 Kraton<sup>®</sup>이라는 스티렌/디엔계 블록 공중합체(SBS)를 상업적으로 출시시키면서 성장을 시작하였으나 실제 1981년 미국 Monsanto사에 의하여 EPDM계의 탄성체 고무인 Santoprene<sup>®</sup>이 출하되면서 괄목할 성장이 이루어지게 된다. 이듬 해인 1982년 Atochem Polymers사의 Pebax<sup>®</sup>와 몇 년 후 미국 DuPont사에 의해 할로젠화시킨 Alcryn<sup>®</sup>과 다시 Concept Polymers사의 SBC 타입의 블록 공중합체인 C-Flex<sup>®</sup> 및 1988년 일본의 Daikin 산업의 불소계 탄성체 Dai-el<sup>®</sup>이 시장에 출하되어 오늘에 이르고 있다.<sup>1</sup> 세계 소비량은 2000년에는 약 100만톤 이상이 될 것으로 판단되며, 이들의 용도 및 생산량은 다음에 상세히 설명하기로 한다.

## 3. 열가소성 탄성체의 종류

열가소성 탄성체는 2가지로 대별할 수 있을 것이다.

중합형과 블렌드계로 구분이 가능할 것이다. 중합형에는 다시 반응 기구상 사슬 성장형과 단계 성장형으로 구분할 수도 있을 것이다. 물성 측면에서의 구조는 물리적 가교제(physical crosslinking agent) 역할을 하는 유리전이 온도가 상온(25 °C) 이상인 고분자 부분과 상온 이하인 고분자로 구성되어 있는데, 이들 각 부분을 일컬어 hard segment와 soft segment라 하는데, 이들의 구성 성분을 적당히 조절함으로써 열가소성 탄성체를 제조할 수 있다. 여기서 각 형의 열가소성 탄성체는 어떠한 것들이 있는지 알아보자.

### 3.1 사슬 성장계 형의 열가소성 탄성체

사슬 성장계 열가소성 탄성체로 가장 널리 알려진 물질은 스티렌/디엔계 블록 공중합체이다. 실제 상업적으로 생산되고 있는 스티렌계 블록 공중합 열가소성 탄성체는 표 1과 같다. 통상 스티렌/디엔계 블록 공중합체는 triblock 공중합체이거나 star-shaped 공중합체로서 스티렌이 hard segment로 적은 양이 고분자 사슬에 포함되어 있으며, 디엔계 블록은 수소화시켜(hydrogenation) 에틸렌/부텐 혹은 에틸렌/프로판계 블록을 만들어 공기중에서 안정화시키는 과정을 통하여 제조된 사슬 성장계 공중합체로서 음이온 중합법(anionic polymerization)으로 제조한다.

최근 BASF와 FINA사는 Tapered 블록 공중합체를 생산하고 있는데, 이는 스티렌과 디엔계 단량체의 비극성 용매하에서의 공중합은 블록형의 공중합체가 제조된다는 사실에 기초하여, 스티렌과 디엔계 단량체의 몰비를 조절하여 단량체 추가법(sequential monomer addition)에 의하여 중합체를 중합함으로써 공중합체의 구조상에 기울기를 주어 합성된 공중합체로서 각각 Styrolux®와 FINA Clear® series 등이 있다. 또한, 스티렌계 구성 성분이 디엔계보다 많게 조절하여 블록 공중합체 제조 후 3개 이상의 기능을 가진 결합 물질과 반응시켜 star-shaped 고분자를 생산하고 있는데, 미국의 Phillips사와 독일의 BASF사에서 생산되고 있는 K-Resin®과 Styroflex®가 그 대표적인 예이다. 특히 결합 물질로는 에폭시화된 불포화 지방산들이 이용되고 있다고 잘 알려져 있다.

다음은 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀계 공중합으로부터 제조될 수 있는 열가소성 탄성체에 대하여 알아보려고 한다. 특히 이들의 장점은 밀도가 낮아 가벼울 뿐만 아니라 화학적인 물질에 대한 저항성이 뛰어나 크게 각광받고 있으며 PVC 및 가교된 탄성체를 대체할 수 있을 것으로 기대되며, 다양한 절연을 위한 전기제품에 사용되고 있다. 이들을 별도로 열가소성 폴리올레핀(thermoplastic polyolefins; TPO)으로 구분하기도 한다.<sup>6,7</sup> 이들은 SBS형의 열가소성 탄성체 제조에 대한 개념으로부터 올레핀계 단량체의 Z-N 촉매에 의한 공중합법으로 제조될 수 있을 것으로 기대되

표 1. Some Trade Names of Thermoplastic Elastomers Based on Styrenic Block Copolymers<sup>5</sup>

Trade Name	Company	Type of Elastomer	Notes
Kraton® D & Cariflex TR	Shell	SBS, SIS; Linear ; Branched	일반 용도, compounding products
Vector®	Dexco	SBS, SIS; linear	General-purpose, not available compounded products (S; 30 mol%, B, I; 70 mol%)
Solprene®	Phillips	SBS; branched	
Finaprene®	FINA	SBS; linear	
Tufprene™	Asahi	SBS; linear	
Asaprene™	Asahi	SBS; linear	
Coperbo™	Petroflex	SBS; linear	
Calprene™	Repsol	SBS; linear & branch	
Europrene Sol T®	Enichem	SBS, SIS; linear, Branched	
Quintac®	Nippon Zeon	SIS; linear	
Styrolux®	BASF	SBS; Tapered block	
Stearon®	Firestone	SBS; linear	High polystyrene content
K-Resin®	Phillips	SB; radial	Very high PS content
Styroflex®	BASF	SB; Tapered, radial	"
Kraton G®	Shell	S-EB-S, S-EP-S; linear	Improved stability, soluble when uncompounded
Septon™	Kuraray	S-EP-S; linear	hydrogenated product
Dynaflax®	GLS	SBS, S-EB-S; linear	only available compounded products
Multiflex™	Multibase	S-EB-S; linear	
Hercuprene®	J-VON (J-Plast)	SBS, S-EB-S; linear	
Flexprene®	Teknor Apex	SBS; linear	
Tekron®	"	SBS; linear	
Elexar®	" (Shell)	S-EB-S; linear	Wire and cable compounds
C-Flex®	Concept (Consolidated)	S-EB-S	Medical applications, Contains silicon oil

어 random 공중합체와 블록 공중합체를 제조함으로써 출발하였다. 한편 결정성 고분자(crystalline polymer)와 무정형 고분자(amorphous polymer)의 구조를 고분자 사슬에 직접 도입하는 중합법이 최근에 알려진 바 있다.<sup>8,9</sup> 예를 들면, 최근의 '핫 이슈'인 메탈로센 촉매인 *rac*-[anti-ethylidene(1- $\eta^5$ -tetramethylcyclopentadienyl)-( $\eta^5$ -indenyl)]dichlorotitanium과 MAO 조촉매를 이용하여 25~50 °C에서 중합하고 다시 낮은 온도에서 중합하면 분자량 약 100000과 분자량 분포도가 2.0 정도이며 녹는점( $T_m$ )이 약 70 °C인 입체 이성질체 블록을 갖는 TPE가 제조된다고 보고하고 있다. 실제 폴리올레핀계 열가소성 탄성체 제조 업체 및 상품명은 표 2와 같다.

다음으로 ionic 열가소성 탄성체에 대하여 알아보자. 고분자 사슬에 이온 그룹이 2~6 mol% 정도가 포함되면 우리는 '아이오노머(ionomer)'라 일컫는다. 기존의 폴리올레핀의 electron-beam radiation과 과산화물(peroxide)에 의한 가교 방법은 이미 잘 알려져 있지만 안전성 및 경제적으로 많은 문제점이 발생하게 되어 새로운



표 5. Some Commercial Products of Thermoplastic Elastomers Based on Blending of Polymers<sup>5</sup>

Trade Name	Company	Structure	Notes
Ren-Flex <sup>TM</sup>	Dexter		
Hifax <sup>®</sup>	Himont		
Polytrope <sup>®</sup>	Schulman	PP/EPDM blend (EPR)	Relatively hard, low density, not highly filled
Telcar <sup>®</sup>	Teknor Apex		
Feroflex <sup>®</sup>	Ferro		
Flexothene <sup>®</sup> (EPR)	Quantum		
Santoprene <sup>®</sup>	Adv. Elast. Sys. (Mons. + Exxon)	PP/EPDM; dynamic vulcanizates	Better oil resi- stance, low com- pression set, softer
Sarlink <sup>®</sup> 3000	Novacor (DSM)		
Uniprene <sup>®</sup>	Teknor Apex		
Hifax <sup>®</sup> XL	Himont		
Trefsin <sup>®</sup>	AES	PP/Butyl rubber	Low permeability, high damping
Sarlink <sup>®</sup> 2000	Novacor	"	
Vyram <sup>®</sup>	AES	PP/Natural rubber	
Geolast <sup>®</sup>	AES	PP/Nitrile rubber	Oil resistance
Alcryn <sup>®</sup>	DuPont	Chlorinated Polyolefin/PE	Single phase, soft, oil resistant
Sarlink <sup>®</sup> 1000	Novacor	PVC/Nitrile Rub- ber; DV	Oil-resistant
Chemigum <sup>®</sup>	Goodyear		
Apex <sup>®</sup> N	Teknor Apex	PVC/Nitrile R.; blend	
Elastar <sup>®</sup>	Nippon Zeon	PVC/Nitrile R.; blend PVC/Nitrile R.; ionic xlink	
Rimplast <sup>®</sup>	Petrarch Systems	TPEs/Silicone R.; blends	Medical applica- tions

에서 저렴하다는 장점이 있다. 한편 두 성분의 혼합중 일부를 가교 시키는 방법도 물성 증가를 위하여 도입되고 있다. 실제, 이러한 방법으로 제조되는 상품들은 표 5와 같다.

특히, 폴리프로필렌/EPDM 혹은 EPR의 블렌드 탄성체는 혼합 중에 일부 가교를 시킴으로서 일반적인 용도로 사용되고 있는 고무, SBR 및 EPDM 등을 대체하고 있다. 지금까지는 각종 열가소성 탄성체의 종류 및 상품명에 대하여 알아 보았다. 사용량 면에서는 미국에서 1960년에 7000톤 정도가 사용되었으나 1978년에는 10만톤, 1990년에는 30만톤, 그리고 1992년에는 세계적인 수요가 약 67만톤 정도였다. 또한 1989년 유럽에서는 약 9억 달러 정도의 판매에서 1994년도에는 12억 5천만 달러 정도의 판매가 이루어졌다. 이러한 관점에서, 열가소성 탄성체의 수요 및 성장 속도는 어느 정도인지 알아보면 표 6과 같다.

상기 표에서 알 수 있듯이, 미국 및 일본에서의 폴리올레핀계 열가소성 탄성체에 대한 수요량이 급격히 증가함을 알 수 있다. 평균 성장 속도를 비교할 때 기존 스티렌계 탄성체보다 수요량이 증가한다는 사실은 최근 발견된 'single-site' 촉매의 개발과 무관하지 않음을 쉽게 짐작할 수 있다.

표 6. Thermoplastic Elastomer Demand in the Markets<sup>19</sup>

(단위 : 천톤)

Elastomer	Year			Growth/Yr (%)
	1986	1991	1996	
Styrenic Block Copolymers				
U. S.	109.5	144.5	191.5	5.7
Western Europe	105.5	122.9	145.6	3.3
Japan	19.5	29.5	42.0	8.0
Subtotal	234.5	296.9	379.1	4.9
Polyolefins				
U. S.	47.0	83.0	121.0	9.9
Western Europe	61.5	76.5	79.1	2.5
Japan	15.5	23.0	34.0	8.2
Subtotal	124.9	182.5	234.1	5.6
Polyurethanes				
U. S.	24.5	31.0	39.5	4.9
Western Europe	33.4	43.4	54.2	5.0
Japan	7.0	11.0	16.0	8.6
Subtotal	64.9	85.4	109.7	5.4
Copolyesters				
U. S.	13.0	22.0	34.0	10.1
Western Europe	4.5	43.4	13.5	11.6
Japan	3.5	11.0	13.0	14.0
Subtotal	21.0	85.4	60.5	11.2
기 타				
U. S.	8.0	19.0	32.5	14.9
Western Europe	1.9	3.3	5.8	12.0
Japan	38.0	47.0	58.0	4.3
Subtotal	47.9	69.3	96.3	7.2
Total TPE Demand				
U. S.	202.0	299.5	418.5	7.6
Western Europe	206.8	254.1	296.2	3.7
Japan	83.3	118.0	163.0	6.9
Total	492.3	671.6	879.7	6.0

#### 4. 열가소성 탄성체의 물성 및 용도

지금까지 열가소성 수지의 태동으로부터 발전되어온 과정과 다양한 제품을 소개하였다. 이렇게 다양한 TPEs들이 어떠한 용도로 이용되고 있는지 최근의 경향을 알아보기로 하자. 먼저 열가소성 탄성체 (thermoplastic elastomer)는 열경화성 고무(vulcanized rubber)와 비교하여 가공 단계가 적고 단순하다는 장점이 있다. 즉, 가공 시간이 짧고, 로봇을 이용한 자동화가 가능하며, 추가 블렌딩이나 혼합(compounding)이 필요없다. 뿐만 아니라 스크랩(scrap)은 재사용이 가능하여 환경오염을 줄일 수 있으며, 비용면에서 경제적이다. 또한 열경화성 고무에 비하여 비중이 낮으며, 품질관리가 용이하고, blow molding 등의 생산성이 높은 가공기기 사용이 가능하여 다양한 형태의 부품 설계가 용이하기 때문에 앞으로의 용도 개발과 더불어 열가소성 탄성체에 대한 수요는 매우 클 것으로 기대된다. 실제 전형적인 열가소성 탄성체들의 soft segment의 유리전이온도와 hard segment의  $T_g$  및

표 7. Glass Transition and Crystal Melting Temperatures of TPEs

Type of TPE	Soft Rubbery Phase $T_g$ (°C)	Hard Phase $T_g$ or $T_m$ (°C)
Styrenic Thermoplastic Elastomers		
S-B-S	-90	95( $T_g$ )
S-I-S	-60	95( $T_g$ )
S-EB-S	-60	95( $T_g$ ) & 165( $T_m$ )
Hard Polymer/Elastomers Blends		
	-60	165( $T_m$ )
Multiblock with Crystalline Hard Segments		
PU/Elastomer block copolymers	-40 to -60	190( $T_m$ )
Polyester/Elastomer block copolymers	-40 to -60	185 to 220( $T_m$ )
Polyamide/Elastomer block copolymers	-40 to -60	220 to 275( $T_m$ )
Polyethylene/Poly( $\alpha$ -olefin) block copolymers	-50	70( $T_m$ )

$T_m$ 을 비교하면 표 7과 같다.

상기와 같은 물성에 기초하여, 열가소성 탄성체(TPE)는 다양한 용도 개발이 가능할 것으로 판단된다. 그외에 마모성(abrasion), 경도(hardness), 및 용융 흐름성(melt flow index) 등과 같은 물성 역시 용도 개발과 직접적인 관련 요소가 될 것이다. 이러한 관점에서, TPEs의 주된 용도는 수송수단(23%), 신발(28%), 코팅 및 접착제(16%) 및 건축(10%)에 이용되고 있다. 또한 매년 3000가지 이상의 TPEs 관련 특허가 발표되고 있는데, 대부분 폴리올레핀계(49%), 스티렌계(17%), PVC계(12%) 및 폴리에스테르계(7%)로서 이 분야에 괄목할 만한 성장이 계속되고 있다.<sup>19</sup>

이미 다양한 형태의 탄성체의 합성 및 물성 측정 등에 관한 사항들은 여러 문헌에 잘 설명되어 있다.<sup>5,20</sup> Ionomeric TPE로서 hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) 혹은 carboxyl-terminated polybutadiene (CTPB)은 고체 로켓트 연료인 propellant의 binder로 사용할 수 있다.<sup>21-23</sup> 특히, 생산량은 적지만 고부가가치를 가진 고분자로서 플라스틱, 유리 및 다른 물질을 대체하려는 방향으로 발전하고 있다.<sup>24</sup> 예를 들면, chlorinated polyethylene이나 chlorosulfonated polyethylene 등은 자동차 power steering 호스에 많이 이용되고 있으며,<sup>25</sup> 최근에는 자동차 에어백 물질로 TPE가 각광을 받고 있다.<sup>26</sup> 이렇게 다양한 TPEs 들은 defense, 안전, 산업체 및 레저 용품과 같이 다양하게 이용되고 있다고 보고하고 있다.<sup>27</sup>

## 5. 개발 동향

전술한 바와 같이, TPE의 종류는 매우 다양하며, 다양

한 용도에 이용되고 있다. 특수 목적을 위하여 열가소성 탄성체를 개발하고자 할 때는 인용된 문헌을 참조하면 되겠다.<sup>1,2</sup> 특히 고분자 합성법에 의한 TPEs의 제조는 매우 다양하게 진행할 수 있을 것으로 기대된다. 왜냐하면, 지금까지 다양한 메카니즘에 의한 고분자 합성법이 알려져 있기 때문이다. 최근들어, 비극성 용매에 용해될 수 있는 전이금속 촉매에 의하여 입체 규칙성 고분자까지도 합성할 수 있는 방법이 개발되었기 때문에 새로운 형태의 TPEs들이 개발될 수 있을 것으로 기대된다. 다양한 리빙 중합법들이 알려짐에 따라 새로운 블록 혹은 이온그룹을 갖는 TPEs나 입체 규칙성 고분자 등의 합성 분야에 괄목할 만한 성장이 기대된다.<sup>28-32</sup> 또한 용도 개발 역시 매우 중요한 연구과제가 될 분야이다. 예를 들면, 기존의 천연고무는 매우 우수한 dielectric resistance와 oil resistance를 지녔기 때문에 고무 장갑 등에 사용되고 있으나 용매에의 dipping과정 때문에 많은 문제점을 노출하고 있으나 기존의 SIS 타입의 열가소성 탄성체는 직접 molding할 수 있는 장점이 있어 후처리(post-handling)가 필요없기에 이 분야에 적용성이 뛰어나는 것으로 기대되고 있다.<sup>33</sup> EPDM에 maleic anhydride를 도입하고 실리콘을 첨가하여 새로운 강화 TPE의 개발도 이루어지고 있다.<sup>34</sup> 전술한 바와 같이, 90년대에 들어 폴리올레핀계 열가소성 탄성체의 출현은 이 분야에 괄목할 만한 성장이 이루어질 것이 확실하다.<sup>35-39</sup> 그러나 경제적 측면과 개발 시기 등을 고려할 때 블렌딩에 의한 열가소성 탄성체 개발 역시 매우 중요한 연구 과제가 될 것으로 확신한다.

## 참 고 문 헌

1. M. T. Payne and C. P. Rader, "Elastomer Technology Handbook", ed. by N. P. Cheremisinoff, chap. 14, p. 557, CRC Press, Tokyo, 1993.
2. "Thermoplastic Elastomers", eds. by G. Holden, N. R. Legge, R. P. Quirk, and H. E. Schroeder, 2nd ed., Hanser Publishers, New York, 1996.
3. W. L. Semon, U. S. Pat., 1,929,453 (1933).
4. J. H. Bolland and H. W. Melville, *Proc. First Rubber Technology Conference*, p. 239, W. Heffer, London, 1938.
5. G. Holden, in "Thermoplastic Elastomers", eds. by G. Holden, N. R. Legge, R. P. Quirk, and H. E. Schroeder, 2nd Ed., p. 573, Hanser Publishers, New York, 1996.
6. D. J. Synnott, D. F. Sheridan, and E. G. Kontos, in "Thermoplastic Elastomers form Rubber Plastic Blends", eds. by S. K. De and A. K. Bhowmick, Ellis Harwood, New York, 1990.
7. C. D. Shedd, in "Handbook of Thermoplastic Elastomers", eds. by B. M. Walker and C. Rader, 2nd Ed., Von Nostrand Reinhold, New York, 1988.
8. G. H. Linar, S. H. Dong, D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. G. Lin, H. H. Winter, and J.-C. W. Chien, *Macromolecules*, 25, 1242 (1992).

9. J. W. Collette, C. W. Tullock, R. N. MacDonald, W. H. Buck, A. C. L. Su, J. R. Harrell, R. Mulhaupt, and B. C. Anderson, *Macromolecules*, **22**, 3851 (1989).
10. E. N. Kresge, in "Thermoplastic Elastomers", eds. by G. Holden, N. R. Legge, R. P. Quirk, and H. E. Schroeder, 2nd Ed., p. 101, Hanser Publishers, New York, 1996.
11. D. J. Yarusso and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 1871 (1983).
12. T. R. Earnet, Jr., J. S. Higgins, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **15**, 1390 (1982).
13. D. L. Handlin, W. J. Macknight, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **14**, 795 (1980).
14. W. J. MacKnight and R. D. Lundberg, in "Thermoplastic Elastomers", eds. by G. Holden, N. R. Legge, R. P. Quirk, and H. E. Schroeder, 2nd ed., p. 271, Hanser Publishers, New York, 1996.
15. G. Broze, R. Jerome, and P. Teyssie, *Macromolecules*, **15**, 1300 (1982).
16. Y. Mohajer, S. Bagrodia, G. L. Wilkes, R. F. Storey, and J. P. Kennedy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1943 (1984).
17. J. C. Cho, K. H. Kim, K. U. Kim, J. Kim, W. H. Jo, and R. P. Quirk, *Polym. Mat. Sci. Eng., Am. Chem. Soc., Div. of PMSE*, **75**, 320 (1997).
18. J. Kim, S. Kwak, K. U. Kim, K. H. Kim, J. C. Cho, W. H. Jo, D. S. Lim, and D. M. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, in preparation.
19. R. B. Seymour, *Polym. News*, **17**(6), 176 (1992).
20. "Science and Technology of Rubber", eds. by J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1994.
21. R. Manjari, V. C. Joseph, L. P. Pandureng, and T. Sriram, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 271 (1993).
22. R. Manjari, U. I. Somasundaran, V. C. Joseph, and T. Sriram, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 279 (1993).
23. D. M. French, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 71 (1969).
24. J. G. Gagne, *Chem. Week*, **148**, 16 (1991).
25. M. E. Nichols and R. A. Pett, *Rubber World*, **March**, 27 (1995).
26. J. F. Nelson and M. A. Lemieux, *Rubber World*, **March**, 25 (1995).
27. M. Bowtell, *Elastomerics*, **June**, 6 (1991).
28. R. P. Quirk and J. Kim, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 450 (1991).
29. J. P. Kennedy and B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering Theory and Practice", Hanser Publisher, New York, 1992.
30. B. M. Novak, W. Risse, and R. H. Grubbs, *Adv. Polym. Sci.*, **102**, 47 (1992).
31. S. Inoue and T. Aida, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by J. I. Kroschwitz, 2nd ed., vol. 7, p. 412, John Wiley & Sons, New York, 1987.
32. M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
33. D. M. Bigg, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1387 (1996).
34. S. Datta, A. K. Bhattacharya, S. K. De, E. G. Kontos, and J. M. Wefer, *Polymer*, **37**, 2581 (1996).
35. M. H. Naitove, *Plastics Technol.*, **July**, 31 (1990).
36. M. C. Gabriele, *Plastics Technol.*, **April**, 73 (1991).
37. J. H. Schut, *Plastics Technol.*, **July**, 31 (1992).
38. M. H. Naitove, *Plastics Technol.*, **Aug.**, 19 (1994).
39. G. Lancaster, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **37**(1), 277 (1996).