

열가소성 탄성중합체인 PP/SEBS 혼합 연구

한현각
순천향대학교 나노화학공학과

A research of thermoplastic elastomer PP(Poly Propylene)/SEBS(Styrene Ethylene Butylene Styrene) blends

Hyun Kak Han

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

요약 고분자 단독으로는 얻을 수 없는 다양한 물성을 얻기 위하여 두 가지 이상의 고분자를 블렌드하는 기법을 많이 사용하고 있다. 폴리올레핀계 TPE(Thermoplastic Elastomer)는 디스플레이, 자동차, 가전제품 등에 널리 사용되고 있다. 소비자는 고감성이고 고급화된 자동차 내장부품을 요구한다. 높은 폼형성도와 흐름성이 있는 고분자소재 개발이 필요하다. 내부에 폼층이 있는 TPE은 좋은 고분자소재이다. 두 종류의 TPE 소재를 개발하였다. 첫번째 소재는 Homo-PP(PolyPropylene)에 SEBS/Oil을 혼합하였고, 두 번째 소재는 Co-PP와 SEBS/Oil을 혼합하였다. 혼합온도는 180℃, 190℃, 260℃(두번째 소재), 혼합속도는 50rpm, 혼합시간은 5분이다. TPE의 MI(Melt Index)는 PP의 MI에 영향이 있고, 혼합온도의 영향은 미미하였다. 경도와 인장탄성률은 PP의 MI와 혼합온도의 영향은 적었으나, SEBS/Oil의 비율이 높아지면 낮아졌다. 소프트터치감은 SEBS/Oil의 비율이 증가하면 증대하였다. TPE를 자일렌으로 SEBS/Oil 층을 녹여내어 IPN(Interpenetration polymer network) 구조를 확인할 수 있었으며, Strain-hardening 현상도 확인하였다. 제조한 TPE가 고무현상을 보이고, 생성된 closed cell이 안정한 상태를 알 수 있다.

Abstract New physical properties of polymer materials were obtained by blending two or three different type of polymers. TPE is used widely in the display, automotive and electronics industries. Consumers have sought emotionally more sensitive and advanced interior automotive parts. A polymer with high foamability (Ed note: Please check this.) and flowability would be more plausible. TPE composed of foam is a good polymer material to satisfy these trends. In this research, two different TPE were tested, focusing on foamability and flowability. Two type of TPE were prepared. The first was blended Homo-PP, oil and SEBS. The second was Co-PP, oil and SEBS. The blending temperatures were 180℃, 190℃, and 260℃(second one). The blending speed was 50rpm and blending time was 5 min. The MI of the blended material was affected by the MI of PP and not affected by the blending temperature. The hardness and tensile elasticity were less affected by the MI of PP and blending temperature. The hardness and tensile elasticity were lower at a higher SEBS/Oil content ratio. The soft touch feel was higher with high SEBS/Oil contents. The IPN (Interpenetration polymer network) structure was observed by dissolving the SEBS/Oil layer in xylene. Strain-hardening phenomena also was observed. TPE behaves in a rubber and foamed closed-cell improved its stability.

Keywords : TPE, PP, MI, IPN, Foam

본 연구에 많은 도움과 조언을 해주신 박현진교수님과 실험과 자료정리를 도와준 조승후, 실험원료를 제공하여 주신 ㈜롯데케미칼과 ㈜서연이화 관계자 여러분께 감사드립니다.

*Corresponding author: Hyun Kak Han(Soonchunhyang Univ.)

Tel: +82-41-530-1362 email: chemhan@sch.ac.kr

Received June 14, 2018

Revised (1st June 29, 2018, 2nd July 18, 2018)

Accepted August 3, 2018

Published August 31, 2018

1. 서론

도어트림은 승용차량의 인테리어 부품 중 승객의 안락감, 편의감 안전성을 고려하여 차량의 도어 내부에 장착되어 미관과 승객의 안전에 큰 영향을 끼치는 부품이다. 도어트림의 요구 성능으로는 탑승자의 안전, 안락감 및 편의감을 고려한 감성 성능과 외관, 색상 등의 감성적인 부분과 편의성을 고려한 단열, 차음, 흡음과 함께 내구성, 내열성 및 내충격 흡수성이 우수한 내장부품을 요구하며, 운전자와 탑승자의 안전과 차량과 내장부품의 신뢰성 평가에 많은 영향을 미친다. 최근 세계적 고효율, 고안전 차량 요구 증대와, 유럽, 미국 환경규제 강화, 인도, 중국 아프리카 등 신흥 경제국 시장의 경제성장과 맞물려 승용차 시장이 급격히 성장하고 있으며, 차량의 고급화, 내실화 요구도 크게 증대하였다. 차량의 인테리어 부품의 고급화 추세에 따라 내장부품의 고급화와 경량화가 추세도 증대하고 있다.

Fig. 1은 고감성 도어트림의 구조이다. PPF(Paint Protected Film)기재는 도어트림의 힘을 받는 부분으로, 무게 감소를 위해 PP를 발포시킨 PP foam층이며, 감성 중 촉감 부분을 담당하는 TPO(Thermoplastic Olefin) 스킨층, 엠블럼 또는 시각적인 감성 향상을 위한 EL(Electro Luminescence)필름, 마지막으로 발포사출을 통하여 쿠션감을 담당하고 있는 TPE 폼 층으로 이루어져 있다.

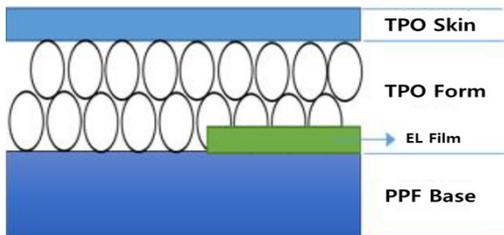


Fig. 1. Structure of high-sensibility door trim

Fig. 2와 같은 방법으로 고감성 도어트림을 발포사출한다. 금형의 안쪽 면에 TPO 스킨을 붙이고, 다른 반대쪽 면에 기재를 부착한다. 베이스기재 위에 별도의 접착제를 도포한 EL필름 놓고, 금형을 닫은 뒤 TPE를 발포제와 혼합하여 중간층에 주입하여 발포 사출을 한다.

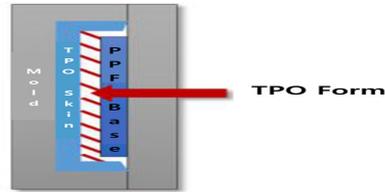


Fig. 2. Ejecting method of high-sensibility door trim

Fig. 2 공정으로 제작된 고감성 도어트림에서 감촉에 대한 감성 부분은 TPO스킨층이 시각적인 부분은 EL 필름의 역할이 지대하고 할 수 있다. 특히 촉감 부분인 쿠션감은 TPE 폼의 영향이 관여하고 있다. TPE 폼 층의 쿠션감이 좋아지기 위해서는 소프트 터치감과 복원력이 가장 중요하다.

본 연구에서는 자동차 인테리어 부품인 도어트림의 감성품질을 향상하기 위하여 TPE 발포에서 안정적인 폼을 유지하고, closed-cell 구조를 갖는 소프트터치감이 우수한 TPE소재의 혼합 방법 대하여 연구하였다.

2. 본론

2.1 이론적 고찰

2.1.1 열가소성탄성체(Thermoplastic Elastomer)

TPE란 열가소성 탄성체(Thermoplastic Elastomer)의 약어이며, 성형가공 시 열가소성 플라스틱과 동일하게 가공할 수 있고, 상온에서는 고무의 특성을 갖는 물질이다. 상 분리구조로 다양한 물성을 갖는 TPE를 제조할 수 있으며, 고분자의 물성과 고무의 거동을 보여주는 플라스틱으로 산업 전반에 널리 사용하고 있다.[1, 2]

TPE는 1958년 B. F. 굤리치(Good-rich)사에 의하여 TPU(Thermoplastic Polyurethane)가 개발된 것으로 시작된다. 처음에는 연질상과 경질상이 확연하게 구분되는 TPE의 기본적인 물성을 갖지 않아도 TPE소재로 구분하였다. 1960년대 쉘(Shell)사에 의하여 SBS(Styrene Butadiene Styrene)와 같은 styrene계 열가소성 탄성체가 개발되었다.[3-5] 그 이후 유니로얄(Uniroyal)사에 의하여 TPO(Thermoplastic Olefin)가 개발되었고, 1981년에는 몬산토(Monsanto)사에 의하여 EA(Elastomeric Alloy), 즉 NBR(Nitrile Butadiene Rubber) 고무와 PVC(Poly Vinyl Chloride)의 compound 등이 개발되었다.

최근에 자동차 내외장 부품과 고무의 대체 부품으로

서 용도가 확대되는 경향이 있다. 열가소성 탄성체의 개발 목표 첫번째는 고무부품을 대체하는 것이고, 두번째는 기존 고무제품으로 적용하기 어려운 분야에 대한 적합한 용도를 개발하는 것이고, 세번째는 연질플라스틱소재 적용분야를 대체하는 것이다. 열가소성 탄성체 고분자는 다양한 물성을 가지고 있어, 가황 고무분야를 대체할 수 있을 것이다. 열가소성 탄성체는 가황 고무에 비하여 가격 경쟁력과 다양한 물성으로 가지고 있어 가황 고무 영역을 대체하는 추세이다.[5-7]

TPE는 형태적, 화학적 특징에 따라 다음과 같이 분류할 수 있다. 사용 재료에 따라 스타이렌계 열가소성 탄성체(thermoplastic styrenic block copolymer, SBC), 올레핀계 열가소성탄성체(thermoplastic olefinic elastomer, TPO), 우레탄계 열가소성 탄성체(thermoplastic polyurethane, TPU), 아미드계 열가소성 탄성체(thermoplastic polyamide elastomer, TPAE), 폴리에스터계 열가소성 탄성체(thermoplastic polyester elastomer, TPEE) 등으로 구분된다.[8-9]

폴리올레핀계 TPE는 hard-segment에는 PE, PP 등의 폴리올레핀계수지, soft-segment에는 EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber), EPR(Ethylene Propylene Rubber) 등의 올레핀계 고무가 사용되고 있다. 일반적으로 T_m 은 150~165 °C, T_g 는 -50 °C~60 °C 부근에 있다. 제조 방법에는 단순혼합형태, 동적가황에 의해 고무성분을 부분가교 또는 완전 가교하여 고무탄성을 부여한 가교형태, PP와 올레핀 등과 공중합체형태의 3가지로 구분된다. 폴리올레핀과 EPR이 혼합된 제품이 주이고 원료의 혼합비율에 따라 유연한 형태에서 PP 성질과 유사한 강한 제품까지 상품화되어 출시되고 있다.[8, 10, 11]

2.1.2 SEBS(Styrene Ethylene Butylene Styrene)

SEBS는 열가소성 탄성체로써 유연성이 있는 elastic mid-block domain과 경질세그먼트 역할을 담당하는 physically cross-linkable end-block domain으로 구성되어 있다. 세그먼트간의 가교 없이 탄성체(elastomer)의 성질을 나타내며, 낮은 전압에서 변형가능성(tunability)이 있는 전기적 특징을 갖고 있다. 또한 SEBS는 폴리올레핀이나 다른 스타이렌계 고분자와 혼합성이 우수하며, 구조적으로 매우 우수한 열적, 기계적 특징과 유연한 특성을 갖고 있다. 또한 열적 안정성이 우수하여 자동차 내

외장부품, 전자통신기와 부품, 의학응용재료, 엔지니어링 플라스틱의 소재로 많이 사용된다.[8]

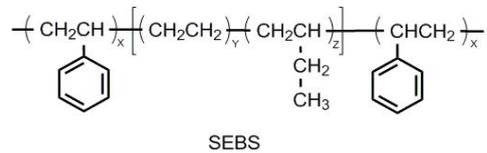


Fig. 3. Structure of SEBS

2. 본론

2.1 실험장치 및 방법

2.1.1 실험원료

본 연구에서는 사용된 원료는 3종의 Homo PP와 3종의 Block co-PP, SEBS 1종과 오일 100phr를 사용하였다.

사용한 Homo PP는 Lotte Chemical사에서 제조한 MI가 각각 0.5 g/min, 10 g/min, 25 g/min인 B-110, J-150, SJ-170이고 Co-PP는 MI가 각각 10 g/min, 60 g/min, 80 g/min인 JM-350, JM-380, JM-390이다.

또한 SEBS는 탈폴(TALPOL)사의 제조한 SEBS 6150으로 스타이렌의 함량이 최소 27.5%에서 30.5%가인 것을 사용하였으며 오일은 셸카텍스오일(Shell Catenex Oil) T 145을 사용하였다.

Table 1. Sample number of Homo-PP

sample No.	H-1	H-2	H-3
MI(g/10min)	0.5	10	25

Table 2. Sample number of Co-PP

Sample No	C-1	C-2	C-3
MI(g/10min)	10	60	80

2.1.2 실험 장치

MI(Melt Index)는 Tinius Olsen사의 MP600 모델을 사용하여 측정하였으며, 경도는 Asker사의 A-type 경도계를 이용하였다. 인장강도는 Daekyung Tech & Testers사의 DTU-900MHA 모델인 UTM(Universal Test

Machine)을 사용하였고, 고분자 물질의 혼합을 위하여 Thermo Fisher Scientific사의 QC Mixer 3000 모델인 HAKKE 믹서를 사용하였고, TA instrument사의 DSC Q20으로 고분자 물성을 측정하였다.

2.1.3 실험방법

2.1.3.1 MI(Melt Index) 측정

PP의 MI는 ASTM D1238규격으로 측정하였다. PP와 같은 조건(230 °C, 2.16 kgf)으로 TPE의 MI를 측정하였다. 1) 압출 플라스틱미터의 구멍이 적절하게 수직 방향 정렬과 기기와 다이의 청결상태를 확인 2) 물질 측정 전에 no-go/go 게이지들로 다이 직경(23±5 °C 다이에서 측정)이 주어진 허용오차범위 안에 있는지 다이직경을 점검 3) 온도가 안정적인지 그리고 적절 실험 온도 ±0.2 °C 이내인지 확인한 후에 피스톤과 다이를 삽입 4) 삽입된 피스톤, 다이와 함께 실린더의 온도는 실험이 시작되기 전 15분 동안 적절 실험 온도에서 안정적인지 반드시 확인하여야 하며, 장비가 반복적으로 사용될 경우 15분 동안 다이와 피스톤을 가열 할 필요는 없음 5) 피스톤을 제거한 후 절연된 표면위에 샘플을 놓고, 1분 이내에 유량변화에 따른 샘플 측정량을 실린더에 채워 넣고, 피스톤을 장입한 후 동일한 무게를 더한다. [17]

2.1.3.2 경도 측정

경도가 낮은 고무와 elastomer 등을 측정할 때 사용하는 Shore A경도계를 이용하였다. 1) 혼합한 시편을 원형이고 높이가 3mm 형태로 제작 2) 시편을 수평면에 놓고, 시편과 수직 방향으로 압침을 위치 3) Shore A경도계의 압침을 일정한 힘으로 가하고, 압침이 들어갔을 때의 측정값을 기록하였다.

2.1.3.3 인장탄성률

UTM 장치를 이용하여 ASTM D412 규격으로 측정하였다. 측정시료는 ASTM D412 a06 - Die C type 로 제작하여 사용하였다.

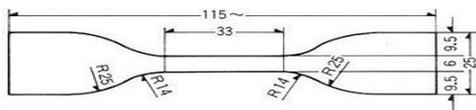


Fig. 4. ASTM D412 a06 - Die C type

최초 시편의 측정 속도를 결정하기 위하여 500 mm/min부터 측정을 시작하였다. 항복점(yield)이 전체의 20% 안에서 나타나는 경우 측정속도를 50 mm/min 조정하였고, 반복적으로 5 mm/min으로 낮추었다. 반복 실험한 결과 사용한 시편의 측정속도는 50 mm/min으로 정하였다. [18]

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 실험 조건 설정을 위한 실험

PP와 SEBS의 혼합온도, 조성, 혼합시간을 설정하기 위하여 DSC를 이용하여 PP의 녹는점을 확인하였다

Table 3. Melting Point of Homo-PP

Melting Point	H-1	H-2	H-3
T _m (°C)	164.49	166.70	167.17

Table 4. Melting Point of Co-PP

Melting Point	C-1	C-2	C-3
T _m (°C)	162.23	164.92	166.10

실험에 사용하는 PP의 녹는점은 164°C~167°C 사이고, 고분자 혼합 가능 온도를 확인하기 위하여 육안으로 블렌딩에 의한 색변화를 관찰하였다. 160°C에서는 색변화가 발생하지 않았으나 175°C부터 색변화현상이 발생하여, 최초 혼합온도를 175°C로 설정하고 HAKKE 믹서를 이용하여 혼합을 하였다.[19, 20] Bertil등[15,16]의 연구에서 순수한 PP에 SEBS와 오일을 혼합하면 TPE가 생성되고 이때 생성된 TPE의 녹는점이 낮아지고, 용융점 저하가 SEBS와 오일이 균일상을 형성 한다고 보고하였다. 혼합할 때 토크가 일정해지면 1분, 5분, 10분 기준으로 순수한 PP와 혼합한 샘플의 녹는점 변화를 확인하여 혼합정도를 확인 하였다.

Homo-PP 실험에서는 175°C에서 혼합되지 않고, 195°C에서 노랑계 열화현상이 발생하였다. 온도조건을 180°C와 190°C로 설정하였으며, PP의 조성이 50 wt%이하에서는 혼합물이 타는 현상이 발생하여 PP의 조성을 70%, 60%, 50%로 설정하였다. 혼합시간은 샘플을 1분, 5분, 10분 씩 DSC 실험결과와 동일한 현상을 보여 5분으로 설정하였다.

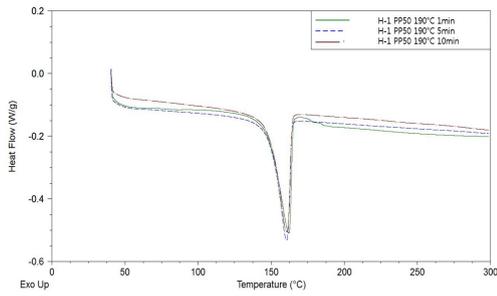


Fig. 5. DSC results of Homo-PP

Co-PP 실험에서는 260 °C까지 혼합이 가능하다는 것을 확인 되었으며, 온도조건을 180 °C, 190 °C, 260 °C로 설정하여 실험하였다. PP의 조성은 Homo-pp와 다르게 30wt%까지 감량 할 수 있어, PP의 함량을 70 wt%부터 30 wt%까지 조정하였다. 혼합시간도 Homo-PP와 동일하게 5분으로 설정하였다.

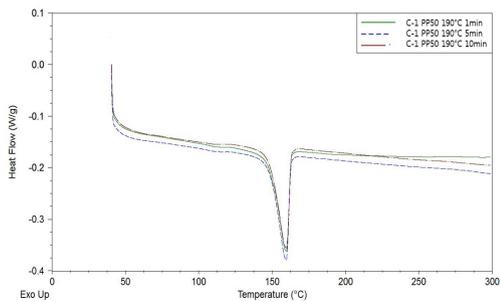


Fig. 6. DSC results of Co-PP

위의 실험결과에 의한 혼합 레시피는 아래와 같다.

Table 5. Blending recipe of Homo-PP

Sample No.	H-1(wt%)		H-2(wt%)		H-3(wt%)	
	PP	SEBS	PP	SEBS	PP	SEBS
180°C	50	50	50	50	50	50
	60	40	60	40	60	40
	70	30	70	30	70	30
190°C	50	50	50	50	50	50
	60	40	60	40	60	40
	70	30	70	30	70	30

Table 6. Blending recipe of Co-PP

sample No.	C-1(wt%)		C-2(wt%)		C-3(wt%)	
	PP	SEBS	PP	SEBS	PP	SEBS
180°C	30	70	30	70	30	70
	40	60	40	60	40	60
	50	50	50	50	50	50
	60	40	60	40	60	40
	70	30	70	30	70	30
190°C	30	70	30	70	30	70
	40	60	40	60	40	60
	50	50	50	50	50	50
	60	40	60	40	60	40
	70	30	70	30	70	30
260°C	30	70	30	70	30	70
	40	60	40	60	40	60
	50	50	50	50	50	50
	60	40	60	40	60	40
	70	30	70	30	70	30

2.2.2 MI 실험

MI는 흐름성을 이야기할 수 있는 지표로서 사용되며 이러한 흐름성은 성형 가공성과 관계가 있다. 순수한 PP의 MI에 절대적인 영향을 받는 것으로 나타났다. 순수한 PP보다 SEBS를 섞은 TPE의 MI가 약 2배정도 증가함을 알 수 있었다. 오일과 SEBS의 함량이 많아질수록 TPE의 MI가 높아져 흐름 특성이 증가되는 것을 알 수 있었다. 혼합온도의 영향은 미미하였다

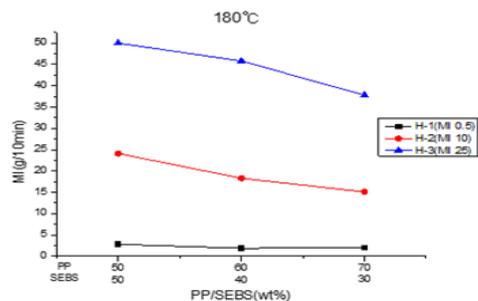


Fig. 7. MI of Homo-PP% at 180°C

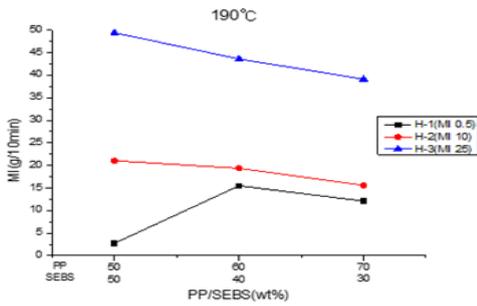


Fig. 8. MI of Homo-PP% at 190°C

2.2.3 경도실험

Homo-PP에서 MI에 따른 영향은 미미하였다. H-1의 MI는 0.5 g/10 min, H-2는 10 g/10 min, H-3은 25 g/10 min으로 MI가 크게 차이 나지만, SEBS함량이 동일하면 비슷한 경도 값을 보였다. 혼합온도의 영향도 180 °C와 190 °C에서는 나타나지 않았다. SEBS의 함량 차이에 의한 경도 변화가 있으며, SEBS의 함량이 많을수록 경도가 낮아졌다.

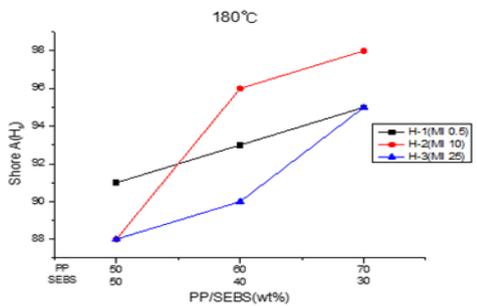


Fig. 9. Shore A hardness of Homo-PP% at 180°C

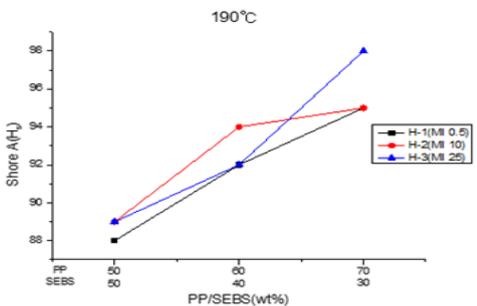


Fig. 10. Shore A hardness of Homo-PP% at 190°C

Co-PP에 경우 Homo-PP와 동등한 경향을 보였다. C-1의 MI는 10 g/10 min, C-2는 60 g/10 min, C-3은 80

g/10 min으로 MI가 크게 차이가 존재함에도 SEBS함량이 같으면 동등한 크기의 경도 값을 보였다. Homo-PP와 다르게 혼합온도를 260 °C까지 크게 상승시켰음에도, 혼합온도에 따른 차이도 나타나지 않았다. SEBS의 함량이 많을수록 경도가 낮아지며, PP의 종류에 따른 경도의 영향은 작았다.

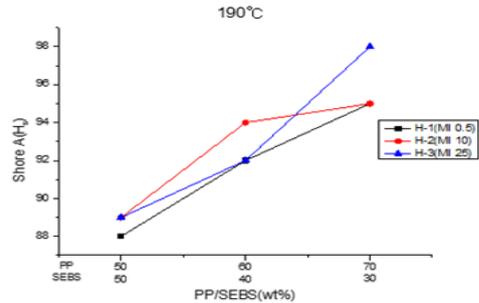


Fig. 11. Shore A hardness of Co-PP% at 180°C

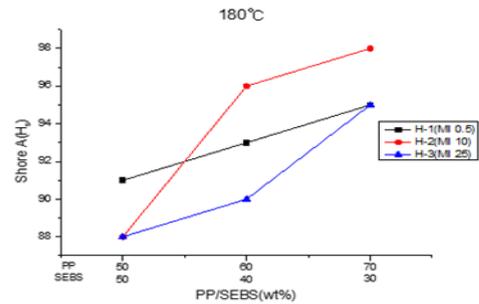


Fig. 12. Shore A hardness of Co-PP% at 190°C

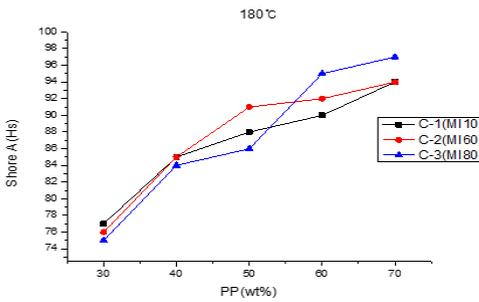


Fig. 13. Shore A hardness of Co-PP% at 260°C

2.2.4 인장탄성률

인장 특성 중 가장 많이 사용하는 최초 modulus 값인 인장탄성률을 측정하였다. 인장탄성률은 TPE를 발포 할 때 생성되는 셀의 복원력과 관련된 중요한 지표이다.

Fig. 14와 15에서 기재가 Homo-PP인 TPE의 인장탄성률은 MI가 크게 차이가 존재하지만, SEBS함량이 같으면 동등한 크기의 인장탄성률을 보였다. 혼합온도에 의한 인장탄성률 차이도 180 °C와 19 °C에서는 보이지 않았다. SEBS의 함량 차이에 의한 탄성률 변화를 볼 수 있었다. SEBS의 함량이 많을수록 인장탄성률이 낮아졌다.

Fig 16, 17, 18에서 기재가 Co-PP인 TPE도 기재가 Homo-PP인 TPE와 비슷한 경향을 보였다. MI 차이가 크게 존재하지만, SEBS함량이 같으면 비슷한 수준의 인장탄성률을 나타냈다. 혼합온도를 260 °C까지 크게 증대하였지만 혼합온도에 따른 차이도 보이지 않았다. SEBS의 함량이 많을수록 탄성률이 낮아지는 경향을 확인하였다.

기재가 Homo-PP와 Co-PP인 TPE를 비교하여도 SEBS의 함량의 차이에 따라 비슷한 수준의 탄성률을 나타내는 것으로 보아서 PP 종류에 의한 인장탄성률 변화는 적었다. 경도 값과 인장 탄성률 변화는 동일한 방향성을 가지고 있다 .

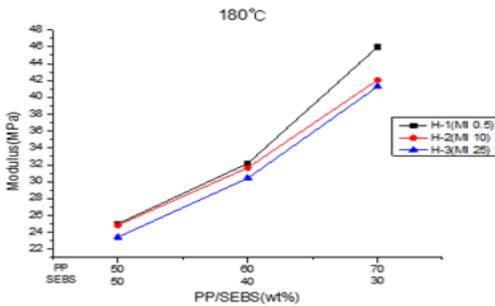


Fig. 14. Modulus of TPE in Homo-PP at 180°C

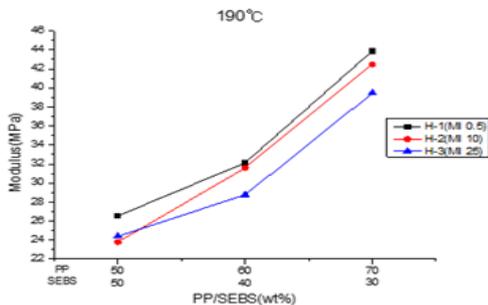


Fig. 15. Modulus of TPE in Homo-PP at 190°C

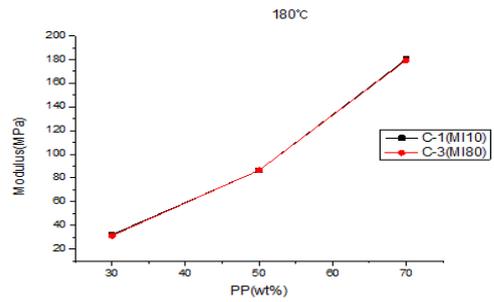


Fig. 16. Modulus of TPE in Como-PP at 180°C

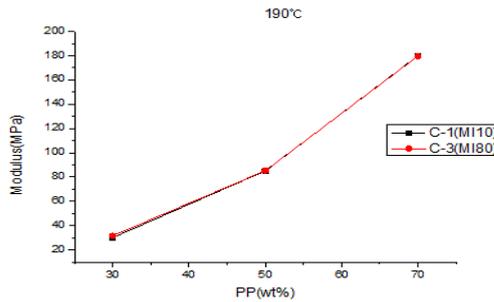


Fig. 17. Modulus of TPE in Como-PP at 190°C

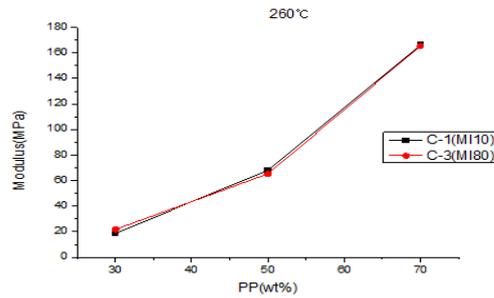


Fig. 18. Modulus of TPE in Como-PP at 260°C

2.2.4 IPN(Interpenetration polymer network) 구조와 Strain Hardening

PP와 elastomer의 혼합물은 co-continuous한 상호침투 중합체 네트워크(IPN) 구조를 가지고 있다고 많은 연구자 그룹에서 보고하였다.[8, 20-23] Bertil 등[15]과 Gupta와 Puwar[21, 22]는 PP와 SEBS를 혼합한 고분자가 상호침투 중합체 네트워크(IPN)구조를 가진다는 연구결과를 보고하였다.

Fig. 19는 Bertil 등[15]이 시편을, 연신율 측정한 후, xylene 후처리 한 SEM사진이다. Xylene이 무른 고분자인 SEBS를 녹여내고 단단한 고분자인 PP의 구조를 보

여주고 있다. 이 사진에서 PP와 SEBS가 네트워크 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

동일한 방법으로 시편을, 인장탄성률 측정 후, Xylene후처리를 하고 SEM 촬영을 하였다. Fig 22는 xylene 처리 전 사진이고, Fig. 23은 xylene 후 처리 후 결과이다. SEBS를 완전히 녹여내지 못하였으나 xylene 처리, 전 후의 표면을 비교하여 보면, PP의 네트워크 구조를 확인 할 있어, IPN구조를 형성하는 것을 알 수 있었다.

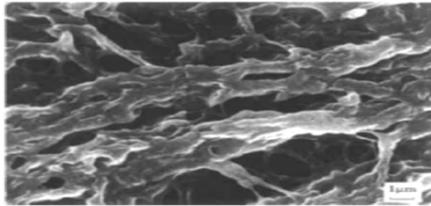


Fig. 19. SEM image of PP/SEBS structure after xylene treatment by Bertil [15]

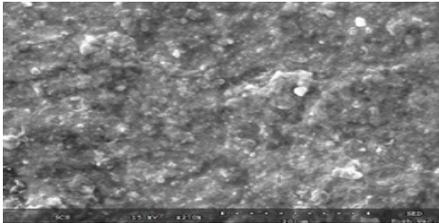


Fig. 20. SEM image of PP/SEBS structure before xylene treatment

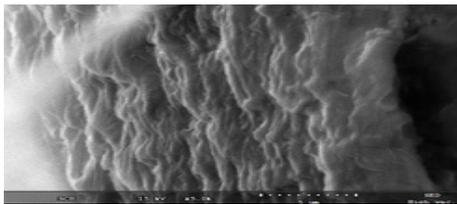


Fig. 21. SEM image of PP/SEBS structure after xylene treatment

또한 Bertil 등[15]이 co-continuous 구조는 높은 연신율로 인하여 고무와 유사한 거동을 보고, 고무에서 나타나는 네킹현상은 일반적인 PP에서는 보이지 않는다고 보고하였으나, IPN구조에서는 고무의 인장특성 중 발포 혼합물에서 일정 외력 이상을 힘을 가했을 때 응력 대비 변형률이 작게 나타나는 strain-hardening현상이 발생하

였다. Pham[23]과 Lee[24]은 순수한 PP의 경우에는 strain-hardening현상이 발생하지 않아, 발포를 하여 균일하고 셀을 생성하는데 어려움이 있다고 보고하였다.

Fig. 22 는 상온에서 Homo-PP의 함량이 50%, 60%로 제조한 TPE의 인장탄성률을 측정 결과이다. 응력-변형 그래프에서 끝부분에서 응력대비 변형이 감소하는 strain-hardening현상을 관찰할 수 있었다.

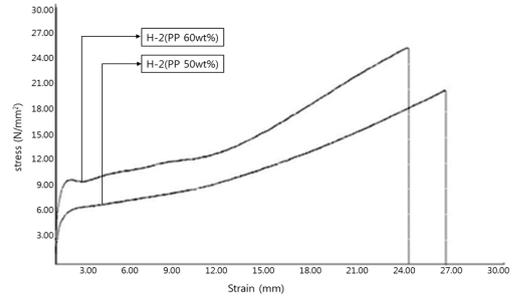


Fig. 22. characteristics of modulus of sample H-2(50%PP) and H-2(60%PP) at room temperature

Fig. 23은 고온(110 °C)에서 Homo-PP함량이 50%, 60%로 제조한 TPE의 인장탄성률을 측정 결과이다. 상온에서와 동일한 strain-hardening현상을 관찰할 수 있었다.

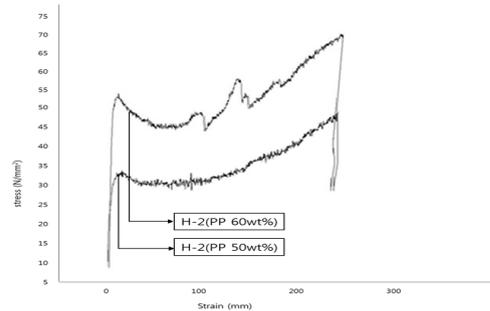


Fig. 23. characteristics of modulus of sample H-2(50%PP) and H-2(60%PP) at 110 °C

시편이 IPN구조를 형성하고 있기 때문에 시편의 중간 한 지점에서만 늘어나지 않고, 시편 전체가 늘어나는 현상이 관찰되었다.

이러한 결과로 미루어 봤을 때 본 연구에서 제조한 TPE는 발포 시에 균일한 closed-cell을 형성하여 strain-hardening 현상이 관찰되었다.

3. 결론

1. 여러 조성비를 가진 Homo PP/SEBS 혼합물의 MI를 측정된 결과, TPE의 MI는 순수한 PP의 MI에 비해 절대적인 영향을 받으며, 혼합온도의 영향은 미미하였다. 또한 SEBS/Oil의 함량이 많을수록 MI가 높아져 흐름성이 증가하는 경향을 보였다.
2. 경도와 인장탄성률인 경우, 기재인 Homo-PP와 Co-PP 둘 다 순수한 PP의 MI와 혼합온도의 영향은 적으며, SEBS/Oil의 함량이 많을수록 경도와 인장탄성률 둘 다 낮아지며, SEBS/Oil 함량이 증가하면 소프트터치감이 증가한다.
3. PP와 SEBS/Oil의 혼합물인 TPE를 xylene에 녹여 SEBS/Oil를 제거하고 남은 PP의 구조를 SEM을 통하여 확인 한 결과, TPE는 IPN구조를 이루고 있고, 상온과 고온에서 strain-hardening현상을 보이고 있다. 이는 TPE가 고무의 거동을 보이고, 발포시 closed-cell을 형성되어 셀을 안정적으로 유지하는 것으로 판단된다.

References

[1] B. Erman and J.E. Mark, In: J.E. Mark, B. Erman and FR Eirich, editors. science and technology of rubber. 2nd ed. San Diego (CA): Academic Press; 1994.

[2] A.N. Gent, In: J.E. Mark, B. Erman and ER Eirich, editors. Science and technology of rubber. 2nd ed. San Diego (CA): Academic Press; 1994. p. 1.

[3] M. D. Snyder, "Elastic linear copolyesters", US patent 2,623,031, du Pont de Nemours & Co., 1952.

[4] C. S. Schollenberger, "Simulated vulcanisates of polyurethane elastomers", US patent 2,871,218, B F Goodrich, 1959.

[5] C.S. Schollenberge. H. Scott, GR Moore. Paper at the Rubber Division Meeting; September 13, 1957; Rubber Chem. Technol. 1962;35;742.

[6] CS Schollenberge. US Patent 2,871,218 (1959, to B.F. Goodrich Co.)

[7] W.P. Gergen. In: N.R. Legge, G. Holden, and H.E. Schroede, editors. Thermoplastic elastomers-a-c omprehensive review. Munich: Hanser Publishers; 1987. p. 507 [chapter 14].

[8] D.J. George. Handbook of thermoplastic elastomers. Elsevier, 2014.

[9] J.P. Kirkpatrick and D.T. Preston, Elastomeric 1988;120(10):30.

[10] A.J. Tinker, R.D. Icenogle and I. Whittle, Paper no. 48,

presented at the Rubber Division of ACS Meeting, Cincinnati, OH; October 1988.

[11] W.L. Semon, US Patent 1,929,453 (1933, to B.F. Goodrich Co.)

[12] K. Ziegler, H. Holzkamp and H. Breil, Angew. Chem., 67, 541, 1995.

[13] G. Natta, Makromol. Chem., 16, 213, 1995.

[14] K. Sheidl, Polypropylene 2000 Conference, Zurich, 2000.

[15] B. Ohlsson, H. Hassander, B. Törmell, "Blends and thermoplastic interpenetrating polymer networks of polypropylene and polystyrene-*block*-poly(ethylene stat butylene)-*block*-polystyrene triblock copolymer. 1: Morphology and structure related properties", *Polymer Engineering and Science*, Vol.36, No.4, pp.501-510, 1996. DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/pen.10436>

[16] ASTM D1238-04 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer1

[17] ASTM D412-06a Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension1

[18] S.H. Cho, Master's Thesis. "The study of Thermodynamic Elastomer PP/SEBS, Blends, Soonchunhyang Univ., 2017.

[19] J..W. Um, Master's Thesis., "A study on properties of Thermoplastic Elastomer(PP/SEBS) by content fo pp" Soonchunhyang Univ., 2017.

[20] Kresge EN. Rubber World 1993;208(2):31.

[21] A. K. Gupta and S. N. Purwar, J. Appl. Polym. Sci., 29, 1079, 1984.

[22] A. K. Gupta and S. N. Purwar, J. Appl. Polym. Sci., 29, 1595, 1984.

[23] P. H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotako, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa, H. Okamoto, "Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, Vol.42, No.9, pp.1907-1918, 2002. DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/pen.11083>

[24] S.T. Lee, Foam Extrusion, Technomic Publishing Company, Inc., 2000.

한 현 각(Hyun Kak Han)

[정회원]



- 1981년 2월 : 고려대학교 화학공학과 졸업 (학사)
- 1985년 8월 : 고려대학교 화학공학과 졸업(석사)
- 1990년 8월 : 고려대학교 화학공학과 졸업(박사)
- 1993년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 나노화학공학과 교수

<관심분야>

자동차고분자소재, 신퇴성 공학, 나노입자 제조, 나노입자표면 개질