



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월28일
(11) 등록번호 10-1423609
(24) 등록일자 2014년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/02 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0013888
(22) 출원일자 2013년02월07일
심사청구일자 2013년02월07일
(56) 선행기술조사문헌
JP06290650 A*
JP2011074157 A*
JP2005350536 A
JP2001146533 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한양대학교 에리카산학협력단
경기도 안산시 상록구 한양대학로 55
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
홍성철
서울 송파구 올림픽로 99, 154동 1301호 (잠실동, 잠실엘스아파트)
정효신
경기 성남시 중원구 광명로134번길 11-12, 1층 (성남동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 다해

전체 청구항 수 : 총 13 항

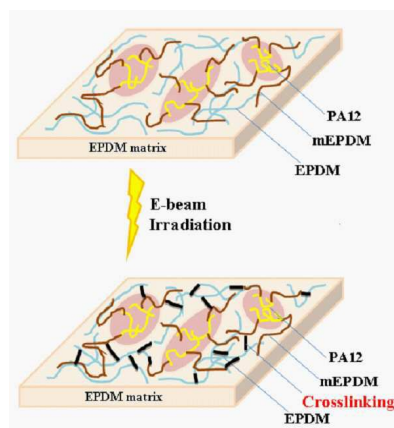
심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물이 개시된다. 본 발명의 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물은 폴리오레핀계 탄성체 5 내지 95중량%; 및 폴리아마이드 5 내지 95중량%;를 포함하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물이고, 상기 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물은 전자선 조사 등에 의하여 가교된 것이다. 전자선 가교에 의하여, 기계적 물성 및 내열성이 우수하므로 자동차, 항공 등의 다양한 엔지니어링 분야의 소재로 이용할 수 있으면서, 재성형이 가능하며 탄성복원율이 우수하고 성형 시 다량의 보강재가 불필요하여 친환경적이고 제조 시 에너지를 절감할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장영욱

경기 성남시 수정구 대왕판교로915번길 21-6, (시흥동)

최명찬

경기 안산시 상록구 향호길 3, 301호 (사동, 삼성갤럭시빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415115733

부처명 지식경제부

연구사업명 부품소재산업 경쟁력 향상

연구과제명 Polyamide계 고내열성 TPE 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한양대학교산학협력단

연구기간 2011.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

폴리올레핀계 탄성체 5 내지 95중량%; 및

폴리아마이드 5 내지 95중량%;를 포함하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물이고,

상기 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물은 가교되고,

상기 폴리올레핀계 탄성체는 EPDM(Ethylene propylene diene monomer), EPR(Ethylene Propylene rubber) 및 폴리올레핀계 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물은 상기 폴리올레핀계 탄성체와상기 폴리아마이드의 전체 함량 100 중량부를 기준으로 말레화 폴리올레핀계 탄성체 1 내지 50중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가교는 전자선(Electron beam) 조사에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 가교는 전자선 1kGy 내지 300kGy를 조사시켜 형성된 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 가교는 상기 폴리올레핀계 탄성체와 상기 말레화 폴리올레핀계 탄성체 중에서 선택된 1종 이상에서 형성된 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리아마이드계 탄성체 조성물은 영구신장변형률(tension set, %)이 0% 내지 50%인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리아마이드계 탄성체 조성물은 상기 폴리아마이드의 용융온도(melting point) 이상에서 변형되어 흐름성을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 폴리아마이드는 알리파틱 폴리아마이드(Aliphatic polyamide), 폴리프탈아미드(Polyphthalamide), 및 아로마틱 폴리아마이드(aromatic polyamide) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 10

폴리올레핀계 탄성체 및 폴리아마이드를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계(단계 a); 및

상기 혼합물을 가교시켜 열가소성 탄성체 조성물을 제조하는 단계(단계 b);를 포함하고,

상기 폴리올레핀계 탄성체는 EPDM(Ethylene propylene diene monomer), EPR(Ethylene Propylene rubber) 및 폴리올레핀계 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 단계 a는

상기 폴리아마이드에 말레화 폴리올레핀계 탄성체를 추가하여 혼합하는 단계(단계 a-1); 및

단계 a-1의 생성물에 폴리올레핀계 탄성체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(단계 a-2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 가교는 전자선 조사에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 가교는 전자선(Electron beam) 1kGy 내지 300kGy를 조사시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 단계 a는 상기 폴리아마이드의 용융온도 이상으로 설정된 온도조건에서 교반하여 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄성체 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 폴리아마이드와 폴리올레핀계 탄성체를 포함하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 흔히 고무라는 불리우는 탄성체는 여타 재료가 가질 수 없는 높은 신장률, 유연성, 탄성회복력 및 높은 마찰력 등의 고유특성을 갖는 소재로써, 일상 생활용품에서부터 자동차 및 전기전자제품의 부품, 의료용품, 스포츠용품, 건축토목용품에 이르기까지 모든 산업에서 사용되는 주요 소재 중 하나이다. 이중에서도 열가소성 탄성체(Thermoplastic elastomer, TPE)소재는 영구적인 화학적 가교를 이루는 열경화성 고무와 달리 물리적 가교구조를 이루어 사용온도 범위에서는 일반적인 열경화성 고무와 같은 고무탄성을 나타내지만, 물리적 가교가

해리되는 조건에서는 열가소성 플라스틱과 같은 용융가공성을 가진다. 이러한 특성으로 인해 TPE소재는 재가공이 용이하고, 제품 성형시 에너지가 절감되며 스크랩의 발생이 거의 없고, 다량의 보강제가 첨가된 형태로 응용되는 일반 열경화성 고무에 비해 훨씬 경량인 친환경소재로서 지구환경 문제에 대한 논의와 맞물려 수요가 빠른 속도로 증가하고 있다. 이러한 추세에 따라 자동차 및 항공 분야뿐만 아니라 다양한 엔지니어링 분야에서도 친환경소재로서의 TPE소재에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 기존에 TPE소재는 자동차 및 항공 분야 등과 같이 높은 온도조건과 우수한 기계적 물성을 필요로 하는 엔지니어링 소재로 사용하기에는 낮은 내열성과 낮은 기계적 물성으로 인해 사용할 수 없다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 목적은 기계적 물성 및 내열성이 우수하여 자동차, 항공 등의 다양한 엔지니어링 분야의 소재로 이용할 수 있으면서, 열가소성이 있어 재성형이 가능하며 영구신장변형률이 낮고 성형시 다량의 보강제가 불필요하여 친환경적이고 에너지를 절감할 수 있는 열가소성 탄성체 조성물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 일 측면에 따르면, 폴리올레핀계 탄성체 5 내지 95중량%; 및 폴리아마이드 5 내지 95중량%;를 포함하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물이고, 상기 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물은 가교된, 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물이 제공된다.

[0005] 상기 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물은 상기 폴리올레핀계 탄성체와 상기 폴리아마이드의 전체 함량 100중량부를 기준으로 말레화 폴리올레핀계 탄성체 1 내지 50중량부를 추가로 포함할 수 있다.

[0006] 상기 가교는 전자선(Electron beam) 조사에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0007] 상기 가교는 전자선 1kGy 내지 300kGy를 조사시켜 형성된 것일 수 있다.

[0008] 상기 폴리올레핀계 탄성체는 EPDM(Ethylene propylene diene rubber), EPR(Ethylene Propylene rubber) 및 폴리올레핀계 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0009] 상기 가교는 상기 폴리올레핀계 탄성체와 상기 말레화 폴리올레핀계 탄성체 중에서 선택된 1종 이상에서 형성된 것일 수 있다.

[0010] 상기 폴리아마이드계 탄성체 조성물은 영구신장변형률(tension set, %)이 0% 내지 50%인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물일 수 있다.

[0011] 상기 폴리아마이드계 탄성체 조성물은 상기 폴리아마이드의 용융온도(melting point) 이상에서 변형되어 흐름성을 갖는 것일 수 있다.

[0012] 상기 폴리아마이드는 알리파틱 폴리아마이드(Aliphatic polyamide), 폴리프탈아미드(Polyphthalamide) 및 아로마틱 폴리아마이드(aromatic polyamide) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 폴리올레핀계 탄성체 및 폴리아마이드를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계(단계 a); 및 상기 혼합물을 가교시켜 열가소성 탄성체 조성물을 제조하는 단계(단계 b);를 포함하는 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0014] 상기 단계 a는 상기 폴리아마이드에 말레화 폴리올레핀계 탄성체를 추가하여 혼합하는 단계(단계 a-1); 및 단계 a-1의 생성물에 폴리올레핀계 탄성체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(단계 a-2);를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 가교는 전자선 조사에 의해 수행될 수 있다.

[0016] 상기 가교는 전자선(Electron beam) 1kGy 내지 300KGy를 조사시켜 수행될 수 있다.

[0017] 상기 단계 a는 상기 폴리아마이드의 용융온도 이상으로 설정된 온도조건에서 교반하여 수행할 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물을 포함하는 탄성체 소재가 제공될 수 있다.

[0019] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 생활, 스포츠, 건축, 토목, 자동차, 항공, 의료 및 전기전자 기술분야 중에

서 선택된 어느 하나에 이용되는 상기 탄성체 소재를 포함하는 부품이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 열가소성 탄성체 조성물은 기계적 물성 및 내열성이 우수하여 자동차, 항공 등의 다양한 엔지니어링 분야의 소재로 이용할 수 있으면서, 열가소성이 있어 재성형이 가능하며 영구신장변형률이 낮고 성형 시 다량의 보강재가 불필요하여 친환경적이고 제조시 에너지를 절감할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 열가소성 탄성체 조성물이 제조되는 메커니즘을 나타낸 개략도이다.
 도 2는 시험에 1에서의 열가소성 탄성체 조성물 재료의 조성비에 따른 기계적 물성 측정 결과를 나타낸 것이다.
 도 3은 시험에 2에서의 열가소성 탄성체 조성물의 전자선 조사량에 따른 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이다.
 도 4는 시험에 3에서의 열가소성 탄성체 조성물의 전자선 조사량에 따른 영구신장변형률(tension set)의 변화를 나타낸 것이다.
 도 5는 시험에 4에서의 열가소성 탄성체 조성물의 전자선 조사량에 따른 재성형성 시험결과를 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물에 대해 설명한 후, 그 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[0023] 본 발명의 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물은 폴리올레핀계 탄성체 및 폴리아마이드를 포함한다.

[0024] 경우에 따라, 상기 열가소성 탄성체 조성물에 말레화 폴리올레핀계 탄성체가 추가로 포함될 수 있다. 이때, 상기 말레화 폴리올레핀계 탄성체는 조성물의 상용화제 기능을 수행할 수 있다.

[0025] 상세하게는, 상기 열가소성 탄성체 조성물은 폴리올레핀계 탄성체 5 내지 95중량% 및 폴리아마이드 5 내지 95중량%를 포함할 수 있다.

[0026] 경우에 따라, 상기 열가소성 탄성체 조성물은 상기 열가소성 탄성체 즉, 상기 폴리올레핀계 탄성체와 폴리아마이드의 전체 함량 100중량부를 기준으로 말레화 폴리올레핀계 탄성체 1 내지 50중량부를 추가로 포함할 수 있다.

[0027] 또한, 상기 폴리올레핀계 탄성체는 EPDM(Ethylene propylene diene rubber), EPR(Ethylene Propylene rubber), 그 외 다양한 폴리올레핀계 공중합체일 수 있다.

[0028] 상기 열가소성 탄성체 조성물은 가교된 것일 수 있고, 상기 가교는 폴리올레핀계 탄성체에서 형성되거나, 말레화 폴리올레핀계 탄성체에서 형성되거나, 또는 폴리올레핀계 탄성체와 말레화 폴리올레핀계 탄성체 간에 형성되는 것이 바람직하다. 상기 폴리아마이드에 가교가 형성되는 경우 재가공성이 저하될 수 있기 때문이다.

[0029] 상기 폴리올레핀계 탄성체와 말레화 폴리올레핀계 탄성체를 포함하는 폴리올레핀계 탄성체는 화학적 가교구조에 의해 조성물의 인장강도와 파단신율을 증가시킬 수 있는 요인으로 작용할 수 있다. 상기 화학적 가교구조는 전자선 조사 처리에 의해 구현할 수 있으며, 본 발명의 범주 내에서 가능한 다른 방법을 사용할 수도 있다.

[0030] 상기 말레화 폴리올레핀계 탄성체는 상술한 바와 같이 상기 열가소성 탄성체 조성물의 전체 함량 100중량부를 기준으로, 1 내지 50중량부 추가로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 20중량부, 보다 더욱 바람직하게는 5 내지 15중량부 만큼 추가로 포함될 수 있다.

[0031] 상기 말레화 폴리올레핀계 탄성체의 함량이 상기 열가소성 탄성체 조성물 100중량부를 기준으로 1중량부 미만으로 첨가되는 경우에는 폴리아마이드와 폴리올레핀계 탄성체의 상용성 증가 효과가 충분하지 않을 수 있고, 50중량부를 초과하여 첨가되는 경우에는 유연성이 떨어지거나 공정 비용이 증가될 수 있어서 바람직하지 않다.

[0032] 상기 폴리아마이드는 하기 구조식 1로 표시되는 폴리아마이드 p, 구조식 2로 표시되는 폴리아마이드 q,r 등의 알리파틱 폴리아마이드(Aliphatic polyamide)일 수 있으며, 폴리프탈마이드(Polyphthalamide), 아로마틱 폴리아마이드(aromatic polyamide)를 적용할 수도 있다.

수 있으며, 가교 형성의 정도는 상기 전자선 조사량에 따라 달라질 수 있다. 따라서 열가소성 탄성체가 적용되는 소재에 따라 전자선 조사량을 달리하여 그 특성을 조절할 수 있다.

[0055] 상술한 방법에 따라 열가소성 탄성체 조성물이 제조되는 메커니즘을 도 1에 개략적으로 나타내었다. 도 1에 따르면, 제조된 조성물에 전자선 조사 처리를 함으로써 폴리올레핀계 탄성체 사이에 가교반응이 일어나 기계적 물성이 향상된 열가소성 탄성체 조성물을 제조될 수 있다.

[0056] 이상의 방법으로 제조된 폴리아마이드계 열가소성 탄성체 조성물은 탄성과 내구성을 동시에 필요로 하는 전기전자부품, 건축, 토목, 고성능 엔지니어링 분야, 스포츠용품 등 다양한 산업 분야에 응용될 수 있다.

[0057] [실시예]

[0058] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0059] 제조예 1

[0060] 190℃로 설정된 HAAKE Internal Mixer(600QC)에 폴리아마이드 12(수평균분자량 25,000 g/mol, Arkema사)를 22.5g 넣고, 2분간 교반한 후, 상용화제로 말레화 EPDM(maleated EPDM, mEPDM(Royaltuf498, maleic anhydride-1wt%, 수평균분자량 110,000 g/mol, Chemtura사))을 4.5g 넣고 2분간 교반하였다. 그 후, EPDM(570F grade, 분자량 190,000 g/mol, Kumhopolychem사)을 22.5g 첨가하고 6분간 더 교반하여 조성물 재료를 준비하였다.

[0061] 제조예 2

[0062] 폴리아마이드 12를 18g, EPDM을 27g 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 조성물 재료를 준비하였다.

[0063] 제조예 3

[0064] 폴리아마이드 12를 13.5g, EPDM을 31.5g 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 조성물 재료를 준비하였다.

[0065] 제조예 4

[0066] 폴리아마이드 12를 9g, EPDM을 36g 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 조성물 재료를 준비하였다.

[0067] 실시예 1

[0068] 제조예 1에 따라 제조된 조성물 재료를 냉각시키고 잘게 자르고, 핫프레스(QM900M)를 이용하여 1mm 두께의 시트(150x150x1mm3)로 만든 후, 아령 모양으로(dumbbell shaped specimen) ASTM D412 규격에 맞추어 시편을 제작하였다. 상기 시편을 전자선가속기(EB-tech)를 사용하여 10MeV, 1mA로 질소 분위기에서 25kGy의 전자선 조사 처리하여 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.

[0069] 실시예 2

[0070] 전자선을 50kGy의 조사선량으로 조사 처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.

[0071] 실시예 3

[0072] 전자선을 100kGy의 조사선량으로 조사 처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.

[0073] 실시예 4

[0074] 제조예 2에 따라 제조된 조성물 재료를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체

조성물을 제조하였다.

- [0075] 실시예 5
- [0076] 전자선을 50kGy의 조사선량으로 조사 처리한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0077] 실시예 6
- [0078] 전자선을 100kGy의 조사선량으로 조사 처리한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0079] 실시예 7
- [0080] 제조예 3에 따라 제조된 조성물 재료를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0081] 실시예 8
- [0082] 전자선을 50kGy의 조사선량으로 조사 처리한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0083] 실시예 9
- [0084] 전자선을 100kGy의 조사선량으로 조사 처리한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0085] 실시예 10
- [0086] 제조예 4에 따라 제조된 조성물 재료를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0087] 실시예 11
- [0088] 전자선을 50kGy의 조사선량으로 조사 처리한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0089] 실시예 12
- [0090] 전자선을 100kGy의 조사선량으로 조사 처리한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다
- [0091] 실시예 13
- [0092] 제조예 1에 따라 제조된 조성물 재료에서 말레화 EPDM을 포함시키지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0093] 실시예 14
- [0094] 제조예 2에 따라 제조된 조성물 재료에서 말레화 EPDM을 포함시키지 않은 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0095] 실시예 15
- [0096] 제조예 3에 따라 제조된 조성물 재료에서 말레화 EPDM을 포함시키지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0097] 실시예 16
- [0098] 제조예 4에 따라 제조된 조성물 재료에서 말레화 EPDM을 포함시키지 않은 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0099] 비교예 1

- [0100] 전자선 조사 처리를 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0101] 비교예 2
- [0102] 전자선 조사 처리를 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0103] 비교예 3
- [0104] 전자선 조사 처리를 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0105] 비교예 4
- [0106] 전자선 조사 처리를 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0107] 비교예 5
- [0108] 전자선 조사 처리를 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0109] 비교예 6
- [0110] 전자선 조사 처리를 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0111] 비교예 7
- [0112] 전자선 조사 처리를 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0113] 비교예 8
- [0114] 전자선 조사 처리를 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 16과 동일한 방법으로 열가소성 탄성체 조성물을 제조하였다.
- [0115] 아래 표 1에 상기 실시예 1 내지 16, 및 비교예 1 내지 8의 조성물을 구성하는 성분과 전자선 조사량을 정리하였다.

표 1

[0116]		EPDM(g)	Polyamide 12(g)	mEPDM(g)	전자선(e-beam)조사량, (kGy)
	실시예 1	22.5	22.5	4.5	25
	실시예 2	22.5	22.5	4.5	50
	실시예 3	22.5	22.5	4.5	100
	실시예 4	27.0	18.0	4.5	25
	실시예 5	27.0	18.0	4.5	50
	실시예 6	27.0	18.0	4.5	100
	실시예 7	31.5	13.5	4.5	25
	실시예 8	31.5	13.5	4.5	50
	실시예 9	31.5	13.5	4.5	100
	실시예 10	36.0	9.0	4.5	25
	실시예 11	36.0	9.0	4.5	50
	실시예 12	36.0	9.0	4.5	100
	실시예 13	22.5	22.5	-	25
	실시예 14	27.0	18.0	-	25
	실시예 15	31.5	13.5	-	25
	실시예 16	36.0	9.0	-	25

비교예 1	22.5	22.5	4.5	-
비교예 2	27.0	18.0	4.5	-
비교예 3	31.5	13.5	4.5	-
비교예 4	36.0	9.0	4.5	-
비교예 5	22.5	22.5	-	-
비교예 6	27.0	18.0	-	-
비교예 7	31.5	13.5	-	-
비교예 8	36.0	9.0	-	-

- [0117] [시험예]
- [0118] 시험예 1: 전자선 조사를 하지 않은 조성물의 폴리아마이드와 EPDM계 고분자중량비에 따른 기계적 물성 분석
- [0119] 전자선 조사 처리 전 폴리아마이드계 조성물 시트의 폴리아마이드와 EPDM계 고분자의 중량비에 따른 인장강도와 파단신율의 관계를 분석하기 위하여 비교예 1 내지 비교예 8에 따라 제조된 시트에 인장 응력을 가하여 이를 파단시키는 방법으로 인장시험을 수행하였다.
- [0120] 상세하게는, 만능시험기(UTM, United Co, Model STM-10E)를 사용하여 ASTM D412 방법으로 상온에서 10 mm/min(Cross head speed)의 인장속도로 측정하였으며, 총 4회 반복 시험한 평균값으로 인장강도(tensile strength), 파단신율(elongation at break) 및 영률(Young's modulus)를 구하였다.
- [0121] 비교예 1 내지 4에 따른 조성물 시편의 인장시험 분석 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0122] 도 2에 따르면, EPDM계 고분자와 폴리아마이드 12의 용융혼합 시 중량비에 따라 인장강도와 파단신율이 변화하였다. 상세하게는, 혼합 재료에 폴리아마이드 12의 비율이 높을수록 인장강도는 증가하나 파단신율은 감소하는 경향을 나타내었다. 이에 반해, EPDM계 고분자의 비율이 높을수록 인장강도는 감소하나 파단신율은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 비교예 1 내지 4와 비교예 5 내지 8을 비교하였을 때 mEPDM의 첨가에 따라 인장강도와 파단신율이 변화하였다. 상세하게는, 혼합 재료에 mEPDM이 첨가됨에 따라 인장강도와 파단신율 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 mEPDM 과 폴리아마이드 12의 이미드화 반응을 통한 상용성의 증가로 EPDM과 폴리아마이드의 계면거리가 감소하여 조성물의 물성 증가가 이루어진 것으로 판단된다.
- [0123] 여기서, 본 발명에 사용되는 전자선 조사 처리 전의 조성물 재료에 있어서 EPDM계 고분자는 파단신율을 증가시키는 역할을 주로 하고, mEPDM은 폴리아마이드와 EPDM 고분자의 상용성을 증가시키는 역할을 하며 폴리아마이드는 인장강도에 주로 관여하는 것을 확인할 수 있으며, 두 성분의 적절한 조합에 따라 최적의 기계적 물성을 얻을 수 있으며, 본 발명에 필요한 전자선 조사 전의 최적의 조성물 재료를 선정할 수 있음을 알 수 있다.
- [0124] 시험예 2: 열가소성 탄성체 조성물의 전자선 조사량에 따른 기계적 물성 분석
- [0125] 전자선 조사량에 따른 열가소성 탄성체 조성물의 인장강도를 알아보기 위하여 실시예 1 내지 실시예 12, 및 비교예 1 내지 비교예 4에 따라 제조된 열가소성 탄성체 조성물 시편에 대하여 시험예 1과 동일한 방법으로 인장시험을 수행하여 응력-변형 곡선(stress-strain curve)을 도 3에 나타내었다.
- [0126] 도 3에 따르면, (c) 및 (d) 그래프에서는 전자선 조사량이 증가할수록 파단신율은 감소하고 인장강도는 증가하는 경향이 나타났다. 이에 반해, (a) 및 (b) 그래프는 (c) 및 (d) 그래프와는 달리 전자선 조사량이 증가하여도 인장강도가 증가하거나 파단신율이 감소하는 경향이 나타나지 않았다. 오히려 (a) 그래프에서는 100kGy을 조사한 경우(실시예 3)를 제외하고는 전자선 조사량이 증가할수록 파단신율이 증가하고, 인장강도는 낮아지는 반대 경향을 나타내었다.
- [0127] 이와 같은 결과는 조성물 내에 있는 EPDM이 전자선 조사로 인하여 선택적으로 가교반응하여 나타나는 것에 의한 차이로 볼 수 있다. 따라서 (c)와 (d) 그래프는 EPDM의 함량이 폴리아마이드 12 보다 높기 때문에 폴리아마이드 12로 인한 물성보다는 전자선 조사를 통한 EPDM의 선택적 가교반응에 의한 물성이 우세하게 나타난다고 볼 수 있다.
- [0128] 결과적으로, (c)와 (d) 그래프는 전자선 조사로 인한 EPDM의 선택적 가교반응이 상대적으로 많이 이루어져 인장강도가 증가하고 파단신율은 감소하는 경향을 나타내고, 반면에, (a)와 (b) 그래프는 EPDM의 함량이 상대적으로 낮아 전자선 조사에 의한 EPDM의 선택적 가교반응으로 인한 물성과 폴리아마이드 12에 의해 나타나는 물성이 복

합적으로 나타나는 것으로 판단된다. 이는 mEPDM과 폴리아마이드 12가 반응 상용화합과 더불어 mEPDM과 EPDM이 전자선 조사로 인한 부분적인 가교를 이루어 폴리아마이드 12와 EPDM을 결속할 수 있는 것으로 보인다.

[0129] 또한 비교예 5 내지 비교예 8을 실시예 13 내지 16과 비교하였을 때 25kGy의 전자선 조사 처리만으로도 물성의 변화가 있음을 알 수 있다. 상세하게는, 25kGy의 전자선 조사로 인하여 비교예 7, 8은 실시예 15, 16에 나타난 것처럼 과단신율은 감소하였지만 인장강도는 증가하였고 비교예 6은 실시예 14에 나타난 것처럼 인장강도와 과단신율 모두 증가하였으며 비교예 5는 실시예 13에 나타난 것처럼 인장강도는 감소하였지만 과단신율은 증가하였다. 이는 앞서 설명한 이유와 같이 EPDM의 함량에 따른 전자선 조사로 인하여 선택적 가교반응의 차이로 EPDM의 함량이 많은 실시예 14 및 15는 선택적 가교반응이 상대적으로 많이 이루어져 인장강도가 증가하고 과단신율이 감소하는 경향을 나타내는 반면, 실시예 13 및 14는 EPDM의 함량이 상대적으로 낮아 전자선 조사에 의한 EPDM의 선택적 가교반응으로 인한 물성과 폴리아마이드 12에 의해 나타나는 물성이 복합적으로 나타난 것으로 판단된다. 따라서 EPDM/mEPDM/폴리아마이드 12 조성물 내에 EPDM의 함량과 전자선 조사량을 조절하여 다양한 물성의 탄성체 조성물을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0130] 시험예 3: 열가소성 탄성체 조성물의 전자선 조사량에 따른 탄성 복원율 특성 분석

[0131] 전자선 조사량에 따른 열가소성 탄성체 조성물의 탄성 복원율 특성을 분석하기 위하여 실시예 1 내지 16, 및 비교예 1 내지 8의 열가소성 탄성체 조성물 시트에 대하여 전자선 조사량에 따른 영구신장변형률(tension set, E(%))을 측정하였다.

[0132] 상기 영구신장변형률은 하기 식으로 정의될 수 있다. 영구신장변형률 수치는 탄성체의 탄성 복원율을 측정하는데 유용하다. 그 측정값이 작을수록 탄성 복원율이 높은 것을 의미한다.

[0133] $E(\%)=100[L-L(0)/L(0)]$

[0134] 상기 식에서,

[0135] L은 영구신장변형률 시험 후 시편의 최종길이이고,

[0136] L(0)은 영구신장변형률 시험 전 시편의 길이이다.

[0137] 상세하게는 상기 시편에 외력을 가하여 길이를 100%까지 변형시킨 후, 외력을 유지한 상태로 10분간 고정시켰다. 그 후, 외력을 제거하고 길이의 변화가 없을 때까지 기다렸다가 시편의 최종 길이(L)를 측정하고 상기 식에 따라 영구신장변형률을 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0138] 도 4에 따르면, (a)의 경우 0~50kGy까지 측정값이 없는 것은 100%까지 신장되지 않고, 외력을 가하는 동안 시편이 끊어졌기 때문이다. 또한 50kGy 이상으로 전자선 조사한 경우에는 변화가 경미하였다. (b)의 경우 0~50kGy까지 영구신장변형률이 감소하는 경향으로 나타내고 50~100kGy에서는 감소폭이 경미하였다. 또한, (c), (d)의 경우에는 전자선 조사량에 따른 영구신장변형률이 서로 유사하였다. 이는 전자선 조사에 의하여 EPDM의 선택적 가교반응이 전체적으로 확장되어 거의 이루어졌기 때문인 것으로 볼 수 있다. (b)의 경우 전자선 조사량이 높을수록 폴리아마이드 12와 공중합체를 형성하고 있는 mEPDM과 EPDM이 가교반응을 함으로써 전체 조성물 성분을 결속하기 때문인 것으로 판단할 수 있다. 또한 비교예 8과 25kGy로 전자선 조사 처리된 실시예 16을 통하여 25kGy 전자선 조사로 인하여 영구신장변형률이 감소함을 알 수 있었다.

[0139] 마찬가지로 비교예 6 내지 8과 비교예 2 내지 4를 통하여 mEPDM의 상용성의 증가로 인한 영구신장변형률이 감소함을 알 수 있었다. 이는 앞서 설명한 이유와 같이 전자선 조사로 인한 선택적인 가교반응과 mEPDM으로 인한 EPDM과 폴리아마이드의 상용성 증가가 영구신장변형률을 감소시킴으로써 더욱 효과적인 탄성 복원율을 나타내는 것으로 판단할 수 있다.

[0140] 시험예 4: 열가소성 탄성체 조성물의 전자선 조사에 따른 재성형성 특성 분석

[0141] 본 발명의 열가소성 탄성체 조성물의 전자선 조사에 따른 재성형성 특성을 분석하기 위하여, 실시예 1, 4, 7, 10에 따라 제조된 열가소성 탄성체 조성물 시트의 시편을 소량 떼어내어 핫프레스(QM900M)를 이용하여 180℃의

온도 조건에서 5MPa 압력을 가하여 변형이 일어나는지 확인하였다.

[0142] 실시예 1, 4, 7, 10에 따라 제조된 열가소성 탄성체 조성물의 변형 후의 사진을 비교하여 도 5에 나타내었다.

[0143] 도 5에 따르면 전자선 조사 처리된 시편에서 열에 의한 변형이 일어남을 알 수 있었다.

[0144] 이와 같은 결과는 전자선 조사 처리된 시편은 EPDM의 가교반응이 부분적으로 일어나 열가소성을 나타낸다고 볼 수 있다.

[0145] 아래의 표 2에 열가소성 탄성체로서 가장 우수한 물성을 나타내는 실시예 1, 4, 7, 10 및 13 내지 16에 대한 기계적 물성과 상기 실시예들과 다른 조건은 동일하나 전자선을 조사하지 않은 비교예 1 내지 8에 대한 기계적 물성을 정리하여 나타내었다.

[0146] 표 2를 참조하면, 전자선을 조사한 열가소성 탄성체 조성물이 전자선을 조사하지 않은 열가소성 탄성체 조성물보다 영구신장변형률값이 우수함을 알 수 있다.

표 2

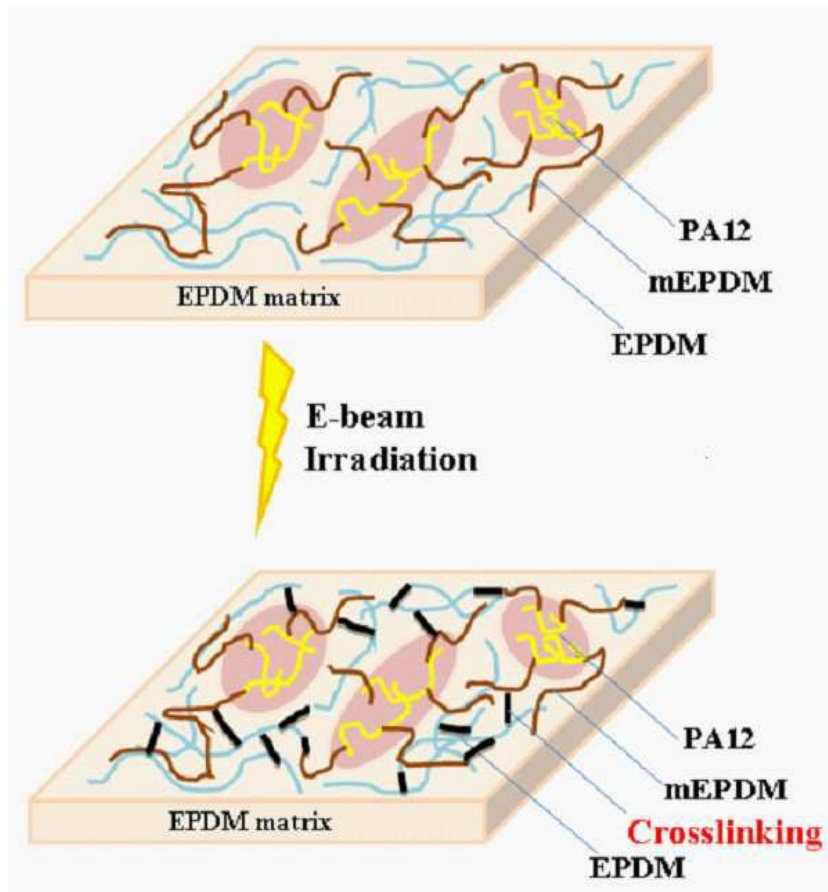
Samples (25 kGy)	영률 (MPa)	인장강도 (MPa)	파단신율 (%)	영구신장변형률 (%)
실시예 1	27	3.85	76	-
실시예 4	8	2.75	256	4
실시예 7	9	3.65	312	4
실시예 10	4	3.45	547	2.67
실시예 13	103	3.74	28	-
실시예 14	42	2.56	72	-
실시예 15	7	1.73	79	-
실시예 16	3	1.58	234	3
비교예 1	76	4.78	62	-
비교예 2	21	2.55	131	16
비교예 3	6	1.61	360	4
비교예 4	3	1.91	660	4
비교예 5	148	4.26	21	-
비교예 6	51	2.29	38	-
비교예 7	4	1.47	97	-
비교예 8	2	1.21	310	6

[0148] *영구신장변형률: 10분 동안 100% 신장 후 측정값

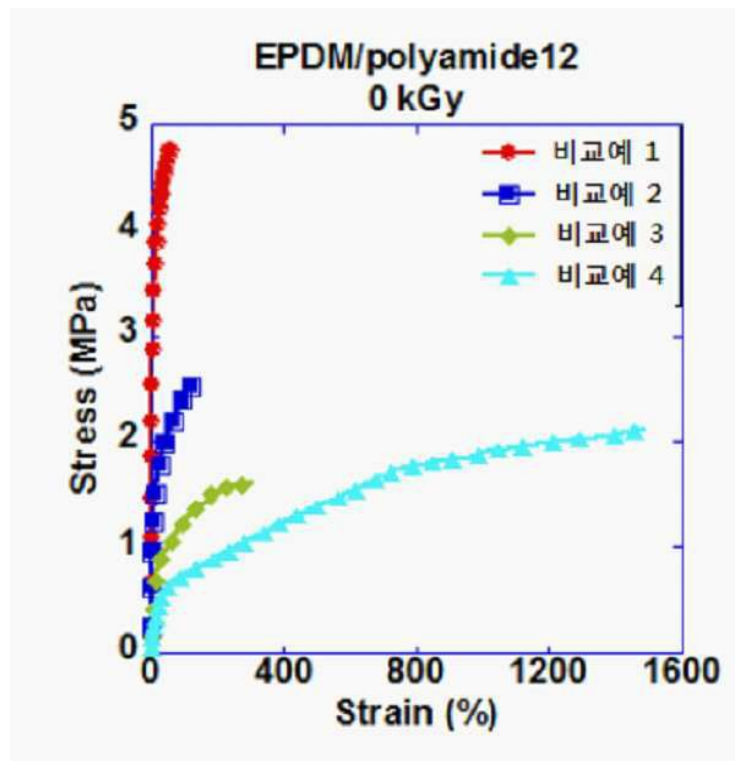
[0149] *실시예 1, 13 내지 15 및 비교예 1, 5 내지 7에서는 100% 신장 전 파단되어 영구신장변형률 측정값 없음

도면

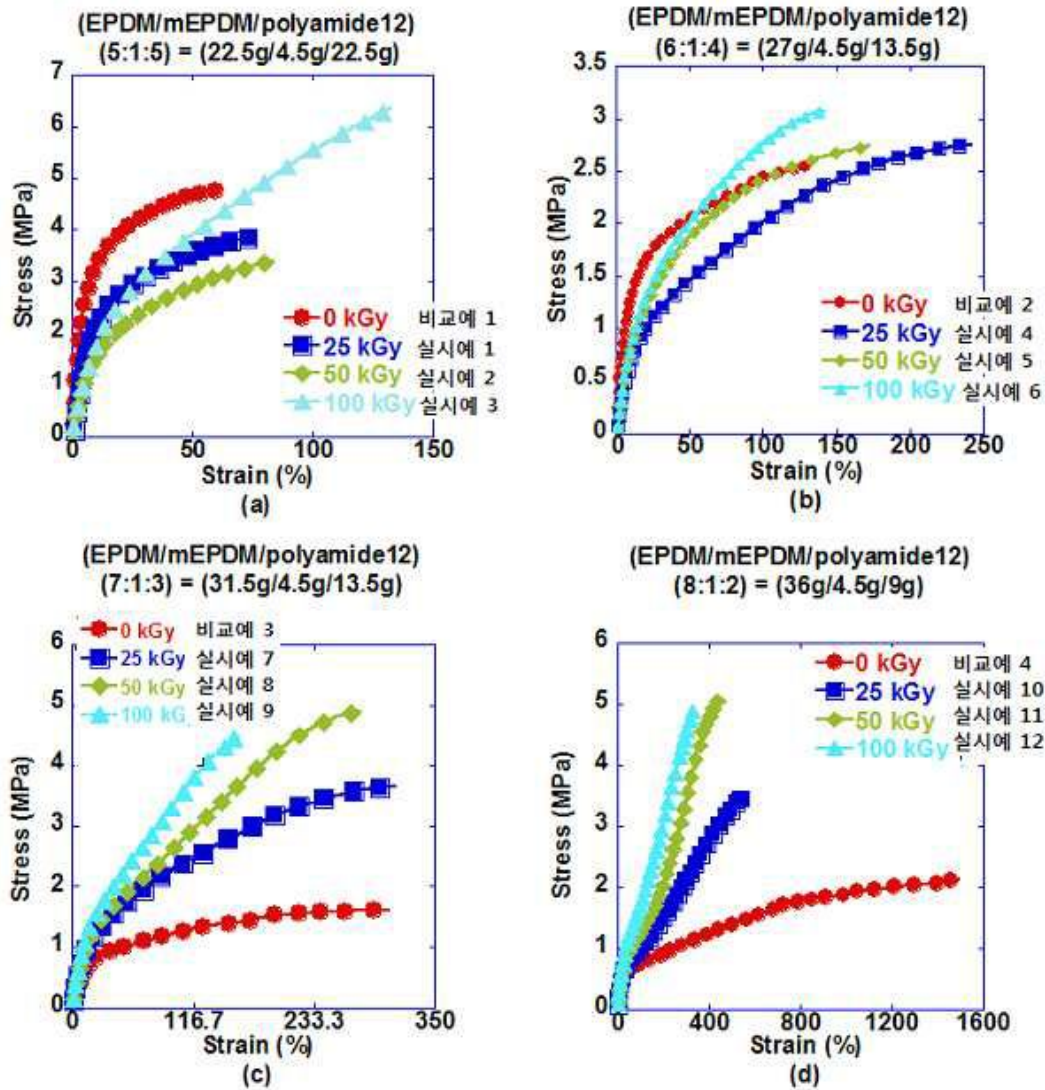
도면1



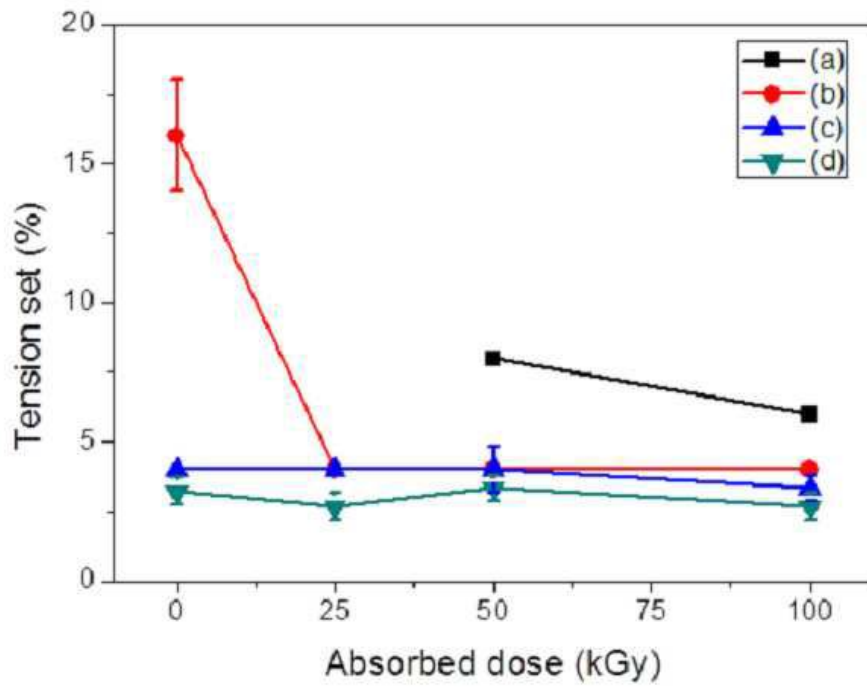
도면2



도면3



도면4



(a) (EPDM/mEPDM/polyamide12) = (22.5g/4.5g/22.5g) = (5/1/5)

(b) (EPDM/mEPDM/polyamide12) = (27.0g/4.5g/18.0g) = (6/1/4)

(c) (EPDM/mEPDM/polyamide12) = (31.5g/4.5g/13.5g) = (7/1/3)

(d) (EPDM/mEPDM/polyamide12) = (36.0g/4.5g/9.00g) = (8/1/2)

도면5

