

## 열가소성 탄성체 최신 기술 동향

김정수

### 1. 서 론

열가소성 탄성체(Thermoplastic elastomer TPE)는 자기 보강성을 갖고, 가교공정이 불필요하며, 배합의 간소화, 사용 후 재료 재생 등의 특성을 가지는데, 가교 고무와 같은 탄성재료이면서, 플라스틱과 동일한 성형성을 갖는 것이 특징인 고무재료이다. 따라서 플라스틱 특성을 기본으로 하는 재료인 동시에, 용도로는 가교 고무를 대체한다는 2가지 장점을 열거할 수 있으며, 이 때문에 플라스틱과 가교 고무를 간극을 메우는 재료로 인식되고 있다.

세계의 TPE 수요는 연간 성장률이 1960년대에 18%, 1970년대에 9%, 1980년대에 6%, 1990년대에 8%에 이어, 2000년대에 약 6%로 고성장 추이에 있다. 미국이 70만톤, EU가 50만톤, 일본이 35만톤, 동남아시아가 20만톤에 달하고 있고, 2003년의 조사에 의하며 2008년에는 2003년에 비해 17%확대된 10억불이 넘는 시장을 형성할 것으로 예측되고 있다.

본 심층보고서에서는 열가소성 탄성체의 최신 기술 동향에 대해 서술 하고, 용도 및 금후의 전망에 대하여 살펴보기로 한다.

### 2. 액정계 열가소성 엘라스토머

액정계 열가소성 엘라스토머에는 트리-블록형(Tri-block type)과 멀티-블록형(Multi-block type)이 있다. 두 가지 모두 경질 블록에 액정 형성 능력을 가진 분자, 즉 메소겐(mesogen)기를 더하여 삼성분계 이상으로 구성된다. 이러한 열가소성 탄

성체는 1988~1989년경 발표되어졌기 때문에, 본고에서 최신 열가소성 엘라스토머로 취급하는 것이 문제가 있을지도 모른다. 그러나 트리-블록형 및 멀티-블록형 탄성체는 경질블록의 분자량이 매우 낮음에도 불구하고, 상온에서 탄성체 거동을 보이기 때문에 향후 발전 방향을 고려할 때, 본고에서 이 내용을 다루는 것이 적합할 것으로 판단된다. 또한, 메소겐 폴리머 주쇄 내에 도입한 액정인자 가교형 형상 기억 액정 엘라스토머는 본래의 열가소성 엘라스토머의 마크로 물성과는 다른 물성을 나타내며, 폴리머 주쇄 내의 역학적 특성과 액정의 이방성에 의한 신규 기능재료로써 주목받고 있으므로, 본 절에서는 이러한 내용을 다루고자 한다.

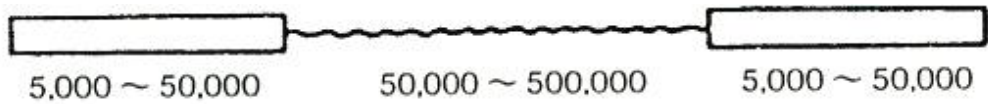
#### 2.1 트리-블록형 액정 엘라스토머

메소겐을 경질 블록에 더한 ABA형 저분자량 열가소성 탄성체이다. 일반적으로 SBS와 SIS 등의 스티렌계 열가소성탄성체에서는 트리 블록의 A 세그먼트(Segment)의 분자량이 수 천 이상인데 반해 이 액정 탄성체의 경우는 분자량이 3~4백 미

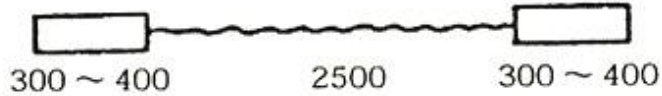


김정수

- 한국신발피혁연구원  
고무연구팀  
- 관심분야 :  
TPV 및 열가소성탄성체  
- E-mail:  
jskim@kiflt.re.kr



ABA type TPE



ABA type LCE

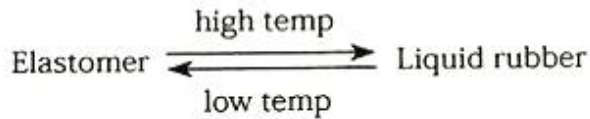


그림 1. ABA형 열가소성 엘라스토머(TPE)와 액정 엘라스토머

만이다(그림 1). 따라서 상온에서는 탄성체이며 고온 영역에서는 액상 고무가 된다.

이 엘라스토머의 화학구조는 A세그먼트로 p-카르복시벤조일- p-옥시벤조일에스테르, B세그먼트로 수평균분자량 2,470의 폴리올레핀으로 구성된 트리 블록 폴리머(LCPO-1) 및 A 세그먼트가 p-카르복시벤조일- p-옥시벤조일- p-옥시벤조일에스테르와 같은 트리블록폴리머(LCPO-2)이다.

(1) 합성

이들과 같은 트리블록폴리머의 합성방법은 식 1에 나타난 것과 같이 벤조일클로라이드(PBTBC 또는 PBTB2C)와 수산기 말단 폴리올레핀(HT-PO) 및 탈염산축합반응에서 얻을 수 있는 트리블록폴리머를 백금 촉매 환경에서 반응시키는 것으로 이를 통해 액정 엘라스토머, LCPO-1 및 LCPO-2를 얻을 수 있다. 상기 합성 방법을 통해 얻을 수 있는 엘라스토머의 평균분자량 및 A/B 블록 비율을 표 1에 나타내었다.

ABA Type Liquid Crystalline Elastomers (LCE)

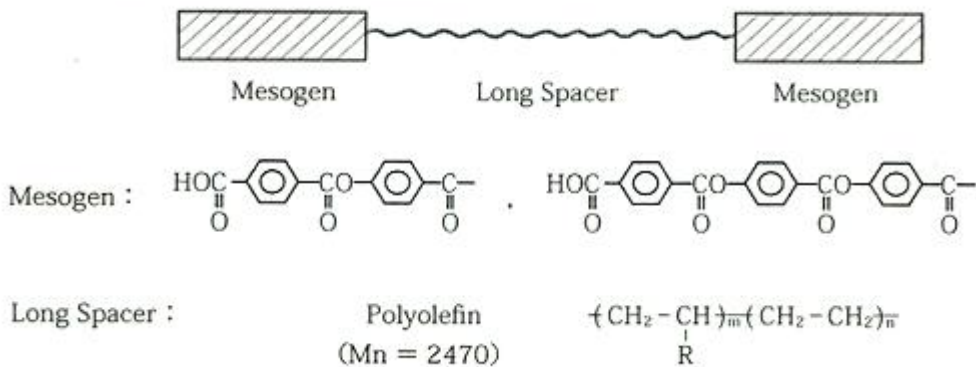
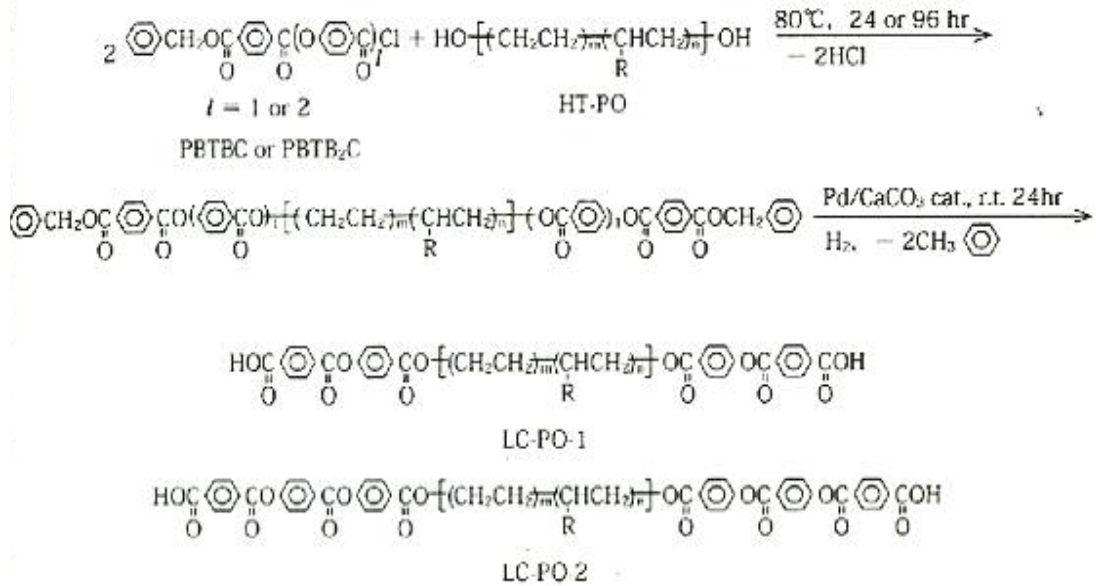


그림 2. ABA형 액정 엘라스토머(LCE)



식 1. LC-PO-1 및 LC-PO-2의 합성

표 1. HT-PO, LC-PO-1 및 LC-PO-2의 분자량과 조성비

	Mn	Molar ratio of LC block
HT-PO	2470	-
LC-PO-1	3560	1.98
LC-PO-2	3650	2.10

(2) 열적 특성 및 물성

LCPO-1 및 LCPO-2의 유리전이온도(Tg), 용점(Tm), 결정화온도(Tc)를 표 2에 나타내었다. LCPO-2의 메소몰 온도 영역은 78~150 °C로, LCPO-1 보다 높은 영역에서 나타난다. 이것은 후자보다 전자가 방향족기가 많기 때문으로 생각된다. 그림 3은 DMTA에서 구한 LCPO-1 및 LCPO-2의 기계적 감쇠 지표 $\Delta$  및 상대 강성을 Gr의 온도 분석 결과를 나타내었다.

감쇠지표는 각각의 폴리머 Tg 및 Tm에 해당하는 두 개의 샤프한 피크를 나타내며, 이러한 엘라스토머의 마이크로 상분리성이 양호한 것을 나타내고 있다. 상온에서의 폴리머 응력-신장률 곡선을 그림 4에 나타내었다. 상분리성의 양호함과 관

계없이 인장강도 및 신장률이 낮게 나타났다.

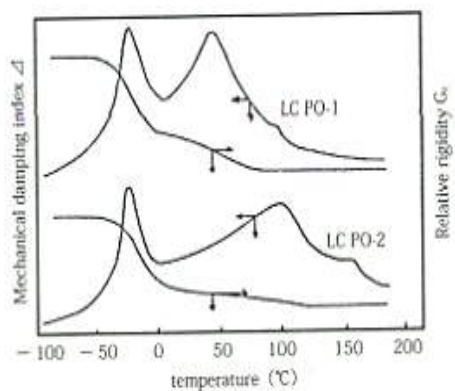


그림 3. LC-PO-1 및 LC=PO-2의 기계적 감쇠 지표 $\Delta$  및 상대 강성을 Gr의 온도 분석

표 2. HT-PO, LC-PO-1 및 LC-PO-2의 상전이온도

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
HT-PO	-40	-	-
LC-PO-1	-32	65	90
LC-PO-2	-32	78	150

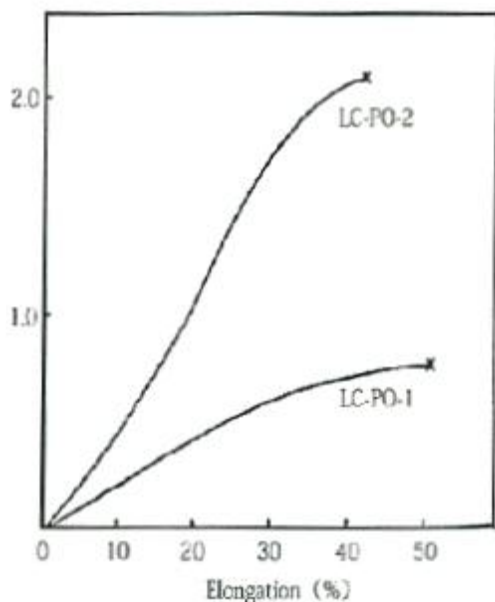


그림 4. LC-PO-1 및 LC-PO-2의 응력-신장률 곡선

100°C에서 측정된 SAXS(Small angle X-ray scattering) 측정 결과를 통해 메소젠 그룹(Mesogenic group)이 응집한 실린더 상의 도메인 속에 동일한 폴리머의 메소젠 세그먼트가 들어간 그림 5 (B)와 같은 Re-en

try 분자의 존재가 낮은 강도의 원인으로 추정된다. 또한 A 및 B 블록의 분자량이 낮은 것도 요인의 하나로 생각할 수 있다.

## 2.2 멀티-블록형 액정 엘라스토머

액정성의 강직한 분자를 경질 블록에 가지고 있는 멀티-블록의 열가소성 엘라스토머이다. 이 액정 엘라스토머는 경질 블록의 농도가 20중량% 이하에도 관계없이 내열성과 내유성이 우수하고 인장특성이 높은 탄성체이다.

이 엘라스토머의 화학 구조는 하드 세그먼트로 강직한 액정분자가 있는 쿼터페닐퀴스트, 소프트 세그먼트로 지방족 폴리에스테르로 이루어진 멀티블록 공중합 폴리머로써, 종래의 열가소성 엘라스토머의 하드세그먼트의 평균 길이가 수백Å인데 비해 쿼터페닐퀴스트의 길이는 16Å에 불과하며 또한 중합도 분포는 전혀 없다.

### (1) 합성

이 멀티블록형 액정엘라스토머는 디히드록시퀴터페닐(DHQ), 지방족 디카보닉산에스테르 및 글리콜을 이용하여 200~300°C에서 용융 중축합함으로써 얻을 수 있다(식 2).

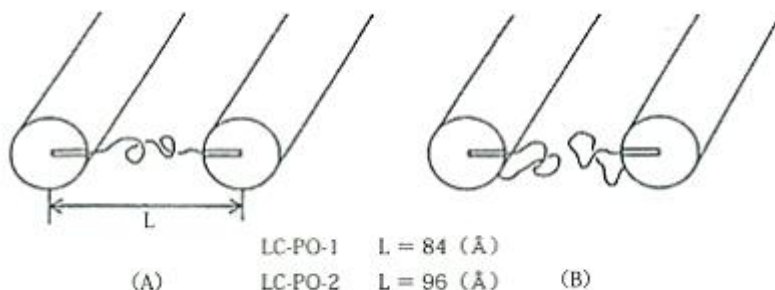
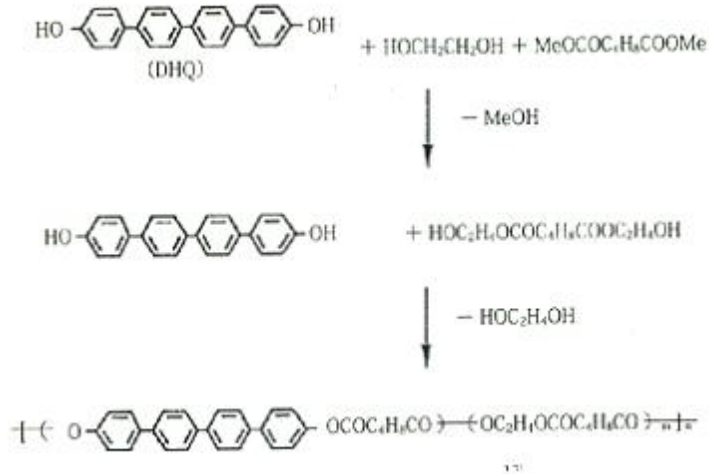


그림 5. LC-PO의 메소젠 그룹의 응집상태 모식도: (A)Di-molecule, (B)Re-entry molecule.



### 식 2. 액정 엘라스토머의 합성

#### (2) 물성

액정 엘라스토머의 일반적 물성을 표 3에 나타내었다. 표 3에 나타낸 액정 엘라스토머는 낮은 경도에도 불구하고 인장강도 및 신율이 높고, 영구 압축줄임률과 반발탄성이 우수하다.

경도와 내열성(연화온도)과의 관계를 상용 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머(TPEE)와 모식적으로 비교하여 그림 6에 나타내었다. 이 그림에 나

타낸 바와 같이, 동일 수준의 내열성에서 액정 엘라스토머들이 TPEE 보다 상대적으로 유연한 것을 알 수 있다.

그림 7에는 하드 세그먼트의 조성이 다른 5종의 동적점탄성 그래프를 나타내었다. 하드 세그먼트 조성이 2.5mole%이하의 그레이드는 넓은 영역의 온도 범위에서 고무상으로 존재한다. 또한, 동적탄성을 E'은 하드세그먼트 조성비의 증대와 함께 상

표 3. 액정 엘라스토머의 일반적 물성

항목	단위	그레이드(1)	그레이드(2)	시험규격
표면강도	Shore D	28	31	ASTM D2240
비중	-	1.24	1.25	ASTM D792
파단강도	MPa	10	10	ASTM D638
파단신율	%	450	500	ASTM D638
100% 모듈러스	MPa	4.9	5.5	ASTM D638
굴곡탄성율	MPa	22	31	ASTM D790
인열강도	MPa	6.0	6.5	ASTM D624
영구압축줄임율	%	23	25	ASTM D395B
신장률	%	14	18	ASTM D412
Taber 마모(CS-17)	mg/1000cycle	4	3	ASTM D1044
반발탄성	%	75	73	JIS K6301
연화온도	°C	140	160	ASTM D1525*
흡수율	%	-	0.42	ASTM D570

\*하중 158gf

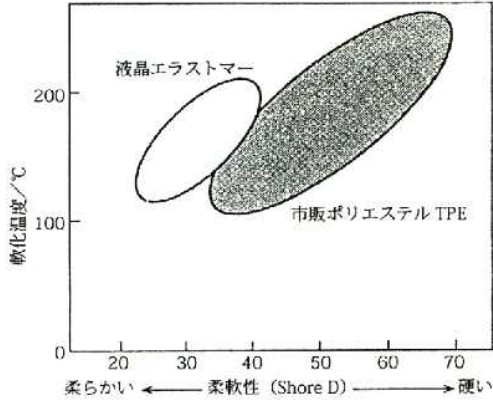


그림 6. 유연성과 내열성의 관계.

승하지만,  $\tan \delta$ 의 온도 피크에 미치는 경향성은 적다.

2종의 액정 엘라스토머의 내용제성을 표 4에 나타내었으며, 내플루이드성을 표5에 나타내었다. 표4에 나타낸 결과를 통해 멀티블록형 액정 엘라스토머는 우수한 내용제성을 가지며 내플루이드

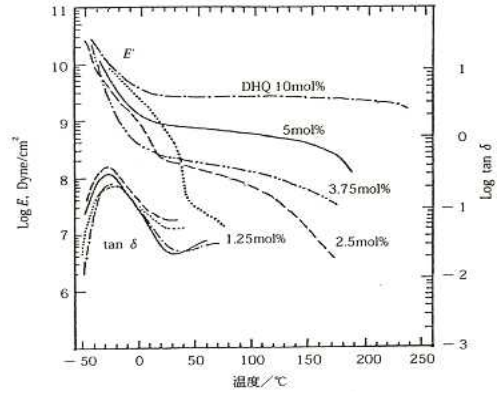


그림 7. 동적점탄성의 조성 의존성

성 역시 가진다는 것을 알 수 있다.

### (3) 모폴로지

이 폴리머는 하드 세그먼트 농도가 20중량% 이하에도 불구하고 용융상태에서 라멜라 상태의 질서 구조를 가지는 마이크로 상분리를 구조로 취하는데 이는 SAXS 측정을 통해 얻을 수 있다. 또한 하드 세그먼트 도메인은 쿼터페닐케스트가 스메틱 액정 상태에서 2차원 평면을 형성하고 있는 것

표 4. 용제에 대한 내구성(23℃, 16days)

약품	증량증가율, %		
	그레이드(1)	그레이드(2)	기존 제품
메탄올	8	8	24
아세톤	53	41	61
초산에틸	54	42	63
THF	127	86	용해
클로로포름	용해	용해	용해
톨루엔	41	33	용해
이소옥탄	0	0	15

표 5. 차량용 액체에 대한 내구성(70℃, 16days)

약품	증량증가율, %		
	그레이드(1)	그레이드(2)	기존 제품
가솔린	7	6	64
엔진오일	0	0	16
그리스	1	1	8

으로 추정된다. WAXS에 의한 측정 결과를 통해 실온의 고체 상태에서는 쿼터페닐케스트가 결정화하는 것도 밝힐 수 있다.

### 2.3 액정 엘라스토머의 대칭성과 자발적·가역적 변형(응력 인가 가교에 따른 형상기억)

고무 탄성은 장쇄의 고분자가 가교결합으로 연결된 폴리머 네트워크의 특징적인 성격이다. 폴리머 네트워크 구조를 가지는 고무상 물질에 응력을 가하면 저분자 결정과 금속재료에서는 볼 수 없는 대형적인 가역 변형을 얻을 수 있다. 한편, 이방적 형상의 분자(예를 들어 막대기 분자 등)로 구성된 유기물질은 종종 결정과 등방성 액체 사이에 액정상이라 불리는 이방성을 갖는 유동상이 발견된다. 1981년 Finkelmann은 폴리머 네트워크에 액정형 성능력을 갖는 분자(메소젠)를 도입하여 액정 상태를 갖도록 하는 폴리머 네트워크를 합성하였으며 이를 통해 얻어진 화합물은 고무 탄성을 나타내는 ‘액정 엘라스토머(Liquid crystalline elastomers)’로 명명되었다. 이후 액정 엘라스토머는 폴리머 네트워크의 가학적 성질과 액정의 이방성을 동시에 나타내는 새로운 재료로서 주목받게 되었으며, 이에 대한 많은 연구가 진행되었다. 본 절에서는 기본적인

인 액정 상태인 네마틱상 및 스멕틱상을 가지는 액정 엘라스토머를 주제로 그 구조와 역학적 성질을 중심으로 다루고자 하였다.

#### (1) 액정상과 액정탄성체

액정 상에는 몇 가지 종류가 존재하는데, 예를 들어 분자의 경우, 등방성(Iso)단계에서 결정(Cryst)상으로, 등방성(Iso)상 → 네마틱(N)상 → 스멕틱 A(SmA)상 → 스멕틱 C(SmC)상처럼 구조상 전이가 일어난다. 구체적인 계에서는 생략하고 나타나지 않는 상도 있지만, 이러한 상전이는 일반적인 것이다. 낮은 분자 계를 각상의 구조를 모델로 예를 들면 그림 8과 같다. 등방성(Iso)은 등방성적인 분자의 중심 위치 뿐 아니라 분자 장축의 배향도 무질서이다. 온도가 하강하고 네마틱(N)상이 되면 위치는 무질서 상태로 분자 장축이 배향하고 벡터(director)라는 배향에 맞춰 1축성이 된다. 또한 온도가 낮아져 위치에 대한 질서 구조(계층 구조)가 발생하여 1차원 결정 및 2차원 액체가 되는 스멕틱(SmA, SmC 등)상이 되는데, 장축이 층과 수직 것이 SmA 상, 기울어져있는 것이 SmC 상이다 또한 비대칭 탄소를 가지는 키랄 구조에서 계가 라세미화하지 않는 경우에는 분자가 평행이

(a) 等方 (Iso) 相

(b) 네마チック (N) 相 / 키랄네마チック (N<sup>c</sup>) 相 /もしくはコレステリック相

(c) 스멕チック A (SmA) 相

(d) 스멕チック C (SmC) 相 / 키랄스멕チック C (SmC<sup>c</sup>) 相

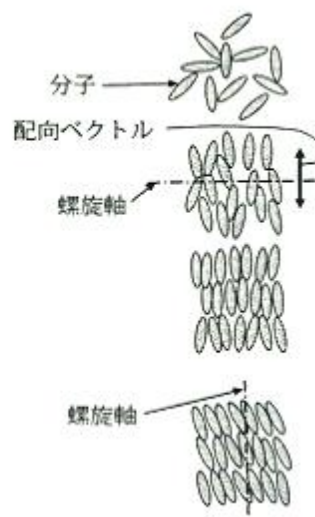


그림 8. 액정상 고분자 배향 구조

되고자하는 때 약간 꼬임을 주는 것이 안정되므로 그림 8 b, d의 점선을 축으로 하는 나선구조가 발생하고 키랄 네마틱(N)상(콜레스테릭 상), 키랄 스메틱(SmC 등)상이 된다. 더 낮은 온도가 되면 레이어 내에도 위치와 배향 질서가 있는 액정상(에키사틱상)이 나타나지만, 액정 엘라스토머로 검토된 예는 거의 없다. 고분자 액정은 메소젠을 고분자의 측쇄 및 주쇄에 도입한 것이다. 액정 엘라스토머는 고분자 액정을 가교하여 폴리머 네트워크 구조를 갖게 한 것으로, 액정상의 대칭을 나타낼 뿐만 아니라 고무의 탄성도 나타낸다. 이 액정 엘라스토머는 저분자 액정과 같은 Iso 상 → N상 → SmA상 → SmC 상처럼 순서대로 상전이하고 키랄 계에서 시작될 경우 나선구조를 가진다. 그런데, 액정 엘라스토머가 고무 탄성을 나타내는 것은 고분자 사슬의 각 세그먼트의 중심 질서가 없는 무정형(액체적)이 필요하기 때문에, 폴리머 네트워크 테두리에 도입된 메소젠기를 중심질서도 액체적이 된다. 그 때문에, 중심 위치적인 질서가 없는 N 단계 계층 내의 중심 위치가 액체적인 SmA 상과 SmC 상이 연구 대상으로 적합하다.

(2) 네마틱 탄성체의 가역 변형의 발현

네마틱 상을 나타내는 엘라스토머(네마틱 엘라스토머)의 구조와 변형 거동을 소개하기 위해 측면 사슬형의 액정 네마틱 엘라스토머의 등방성 (Iso) 상 - 네마틱 (N)상 전이에 기여하는 분자 배

열 구조 변화를 설명하고자 하였다(그림 9).

등방성 상에서는 메소젠기를 중심 위치와 분자 장쇄 배향이 무질서하며, 폴리머네트워크(고분자 주쇄)는 등방성적인 코일상이 된다(그림 9 (a)). 온도가 감소하여 N상에서 전이하면 메소젠기가 모든 벡터 방향으로 배향하기 때문에 그 상태가 변화한다. 이에 따라 무작위 코일상이었던 폴리머네트워크가 배향하고 벡터 방향으로 늘어난다(그림 9 (b)).

반대로 온도를 상승시켜 N 단계에서 Iso 단계로 전이시키면 메소젠기의 배향 질서는 사라지고 동시에 고분자 주쇄는 엔트로피가 더 큰 등방성적인 무작위 코일상태로 변한다. 즉, N상에서 등방성으로 팽창하려는 폴리머 네트워크가 엔트로피 탄성에 의해 원래의 랜덤 코일로 된다. 이렇게 상 전이시 발생된 메소젠기의 배향 에너지는 고분자 사슬의 엔트로피 변화, 액정 엘라스토머의 가역적인 상태 변화에 기인한다. 그런데 액정 재료는 일반적 등방성 (Iso) 단계에서 네마틱(N)상으로 전이할 경우 모든 배향 벡터(director)가 어느 방향으로 나타나더라도 자유 에너지는 동일하므로 배향 벡터의 위치와 상관없이 전체의 배향이 갖추어지지 않는다. 실제 액정 엘라스토머를 시료 조정시 배향 처리를 하지 않으면 배향 방향에서 각 조각의 방향을 향하기 때문에 빛을 산란하며 불투명하게 된다. 이러한 시료는 거시적인 이방성이 없기 때문

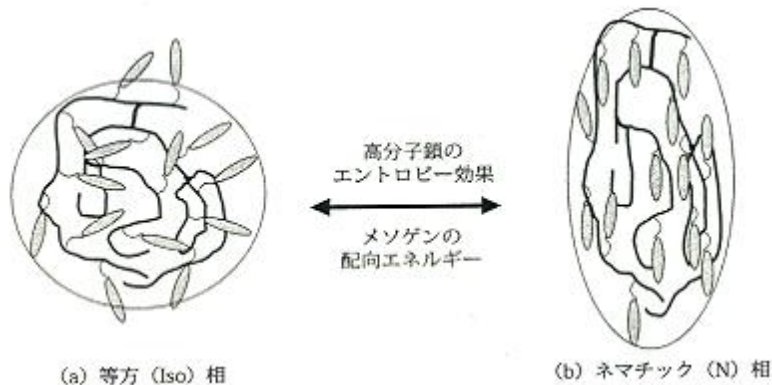


그림 9. 등방성 네마틱 상전이에 의한 액정 엘라스토머의 분자 배열 변화



에 Iso - N 상 전이에서 시료 형태상의 신축이 발생된다. 그림 9에 나타난 바와 같이, 폴리머 네트워크의 재배열을 시료 전체의 가역적인 형상변화로 반영하기 위해서는 배향시 시료 전체에 균일 배향이 이루어져야 한다. 배향하지 않는 불투명한 네마틱 엘라스토머에 외력을 가하여 신장시키면(1축 연신) 벡터 방향으로 배향하여 투명하게 된다.

Finkelmann은 이 현상에 힌트를 얻어, 가교 반응시에 응력을 추가함으로써 거시적으로 배향을 갖춘 단결정 액정 엘라스토머 (Liquid Single Crystal Elastomers : LSCEs)의 합성에 성공했다. 이 단결정 액정 엘라스토머는 배향 상태를 가교 구조로 기억하고 있기 때문에 N 단계에서 Iso 상 모든 열처리 된 후 냉각하여 다시 Iso 단계에서 N 상으로 전이시키면 원래의 배향 상태를 갖추게 된다. 게다가, 이 자발적인 배향은 시료 전체에서 거시적으로 일어나게 하기 위하여, N - Iso - N 상 전이에서 가역적으로 시료를 신축한다.

Kupfer는 측쇄 액정 엘라스토머에서 140% 정도까지 자발적인 신축이 생겨, 이 신축 과정이 질서 매개 변수로 온도의존성과 대응하는 것을 보고하고 있다.

그런데, 위에서 언급한 바와 같이 액정 엘라스토머는 측쇄 형과 주쇄 형태로 나눌 수 있다. 측쇄

액정 엘라스토머는 메소겐기의 물리적 성질을 반영하는데, 합성하여 얻은 액정 엘라스토머의 물성이 양호하다. 한편 주쇄 액정 엘라스토머의 경우, 액정과 고분자상이 네트워크를 형성하는 것 보다 강력한 이방적인 기능을 나타낸다.

Wermter와 Tajbakhsh는 각각 주쇄에 메소겐기를 포함한 단결정 네마틱 엘라스토머 합성하고 시료의 온도의존성을 검토했다. 그들은 Iso 단계에서 N 상에 전이시키면 시료가 400 % 가까이 신장하고, 다시 온도를 올리면 Iso상으로 되면서 원래의 길이로 돌아옴을 확인했다. 이렇게 큰 손실 변형이 가능하기 때문에 네마틱 엘라스토머는 인공 근육과 액추에이터로 응용이 되고 있다.

(3) 스멕틱 탄성체의 역학적 성질

a. 1차원 결정 · 2차원 액체로서의 스멕틱A(SmA) 엘라스토머

스멕틱A(SmA)상은 네마틱(N)상과 같은 대칭성(알키랄은  $D_{\infty h}$ , 키랄 경우는  $D_{\infty}$ )이다. 따라서, 네마틱 엘라스토머와 같은 모양의 1축 연신 단결정 액정 엘라스토머(Smectic A Liquid Single Crystal Elastomers)를 얻을 수 있다(그림 10 (a)에서 (b) 변화를 참조).

단결정 SmA 엘라스토머에서는 스멕틱상이 "1차원결정 · 2차원액체"라는 구조의 특징이 역학적

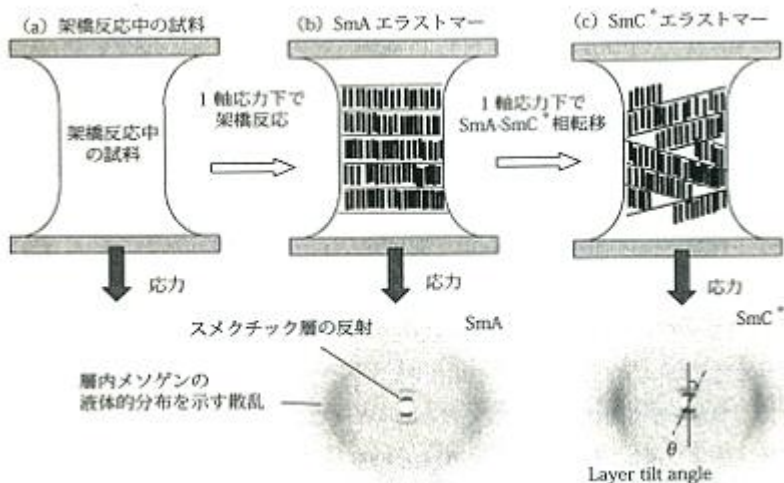


그림 10. 축 응력 하에서 스멕틱 엘라스토머의 분자배열

성질로 현저하게 반영된다.

Nishikawa는 단결정 SmA 엘라스토머의 응력-변형 곡선을 조사하였으며, 플라이 방향의 응력에 대해서 메소겐기의 액체적인 질서를 반영하고 작은 응력에서도 큰 형태 변화가 발생된다고 보고하였다(in-plane fluidity). 한편, 층법선 방향의 인장 응력에 대하여는 1차원 결정성을 반영하므로 탄성율이 층방향에 비해 75배 정도 큰 값을 나타내는 것을 보고하고 있다. 최근, Nishikawa는 2축성의 응력을 추가하여 동등한 호모트로픽배향(수직배향)을 가지는 SmA 엘라스토머 필름 만들기에 성공하였으며, 이로 인해 액정 엘라스토머의 새로운 물성 연구 및 응력 연구가 전개되고 있다.

#### b. 스메틱C(SmC) 탄성체의 형상 기억 효과

##### b-1. SmC 액정 엘라스토머의 상전이 거동

스멕틱C(SmC)상은 스멕틱A(SmA)상과 같은 모양의 1 차원 결정 · 2 차원 액체이다. 즉, 계층 구조(1 차원 결정)를 가지며 레이어 내에 메소겐기를 분포시켜 액체적인 특성(2 차원 액체)을 갖는다. 그러나 메소겐기의 평균적인 배향 방향(director)은 층법선에서  $\theta$  정도 기울고 있어 국소적인 대칭성은 결정점선 C2h에 연계하여 변한다(2회 대칭축 경사면에 대한 수직 방향). 또한 키랄적인 시스템으로 구성되어 라세미화되지 않으면 거울상으로 나타나는 면이 손실되어 초전성 결정의 하나인 C2와 대칭된다. 따라서 스멕틱C(SmC) 엘라스토머, 특히 키랄적인 계로 구성된 스멕틱C(SmC) 엘라스토머는 C2의 대칭성에 기인하는 전기 전도성, 초전성, 압전성, 또한 제 2 차고주파발생(SHG) 등의 기능을 가진 새로운 소프트 웨어 고체로 주목받고 있다.

그러나 액정상의 대칭이 가능-이 경우는 C2의 대칭성 -한 기능을 발현시키기 위해서는 메소겐기 및 스멕틱층을 균일하게 배향하고 거시적으로 C2의 대칭성을 가진 시료의 작성이 불가피하다. N상과 SmA상은 1축성의 대칭성이므로 계의 대칭성이 대응되며, 1 축 연신하여 도메인 시료(단결정 액정 엘라스토머)가 얻어졌다.

그러나, SmC 엘라스토머는 2축성이며, 1축 연신에서 도메인 시료를 얻을 수 없다. 예로서 1축성의 응력(인장 연신)을 인가한 상태에서 SmA-SmC 상 전이가 발생하면 분자 배열의 변화가 발생하는데 이를 그림 10 (b) → (c)에 나타내었다. 1축 응력에 의해 얻어진 단결정 SmA 엘라스토머(그림 10 (b))가 온도의 저하에 의해 SmC 상으로 전이하는 경우(그림 10 (c)), 메소겐기는 응력과 평행 방향으로 배향을 유지하면서 상전이하기 위해 스멕틱 계층으로 쏠린다. 그러나, 1축성의 응력은 스멕틱 계층의 기대 방향을 규정할 수 없기 때문에 위치에 따라 다른 방향으로 레이어가 기울어져 버린다. 따라서 메소겐기는 배향하고 있지만, 장소에 따라 계층의 기대 방향이 다른 폴리 도메인 구조가 된다. 그림 10 (c)의 X 선 회절상에는 폴리도메인 구조를 반영한 층의 반사가 + $\theta$ 와 - $\theta$  방향으로 분열하고 있다. 도메인 내에서는 레이어가 같은 방향으로 기울고, C2의 대칭성과 자발분극도 나타날 수 있을 것이다. 이 시료 전체의 대칭성은 폴리 도메인 구조를 반영하여  $D_{\infty}$ 가 된다. 따라서 매크로는 자발 분극은 상쇄되어 버리고, 또한 SHG 등 다른 C2의 대칭성에 기인하는 기능도 있을 수 없다.

##### b-2 단결정 SmC 엘라스토머의 자발적인 가역 변형

이전 네마틱 및 SmA 엘라스토머의 경우 계의 대칭성과 같은 1축성의 응력에 의해 단결정 액정 엘라스토머가 얻어졌다. SmC 엘라스토머는 2축성에서 2축 변형과 응력을 추가하여 매크로에 C2의 대칭성을 가진 시료를 창조할 수 있다. 예를 들어, 그림 11 (a)와 같이 1축 연신하여 얻은 단결정 SmA 엘라스토머가 SmC 단계에 전이하지 않을 때, 전단응력을 가하면, X선 측정 결과(그림 11 (b))에서 알 수 있듯 메소겐기가 스멕틱층 양방향에 균일하게 배향하여 SmC 엘라스토머(단결정 SmC 엘라스토머)가 얻어진다.

얻어진 단결정 SmC 엘라스토머는 필름상 시료 전체가 C2h 또는 키랄적인 시스템의 경우 C2의 대칭성을 가지고 있으며, 이러한 대칭성을 기능으

로 활용하고 있다.

네마틱 엘라스토머의 상전이시 시료가 신축(1축 전이)하는 것을 소개했지만 단결정 SmC 엘라스토머 경우 승온에 의해 자발적으로 가역하여 2축성의 형태 변화가 생긴다.

구체적인 변형 거동을 그림 12에 나타내었다. 시료는 상단에만 고정하고 하단은 자유롭게 움직일 수 있게 되어있다. 실온에서는 시료 조정시 단 변형을 반영하여 시험하였다 (그림 12 (a)). 온도를 상승시키는 것으로 그림에 나타난 경향  $\theta_E$ 가 감소하고 형상이 직사각형으로 변화하고, 시료 길이 LE가 증가하였다(그림 12 (b)). 이것은 SmC 단계에서 SmA상으로 상전이 대응된다. 온도가 상승하여 SmA - Iso 상전이가 발생하면 시료는 그림

12 (c)처럼 갑자기 압축하며 승온 과정에서 반대 방향의 변형이 생긴다. 즉, 등방성(Iso) 단계에서 스메틱상으로 전이하면 시료가 증가하고(그림 12 (d)), 더 온도를 낮출 경우 사각형에서 자발적 변형에 의해 승온전의 형상이 된다(그림 12 (e)).

이 때 시료 길이 LE와 경사각  $\theta_E$ 의 값을 원인으로 하는 것이 확인되었다.

그림 13은 이 형상 변화에 따른 분자 재배치 과정을 X 선 회절로 조사한 결과이다. 실온에서 소각측에 층반사(그림에서 화살표 1), 광각측에 2시 8시 방향으로 메소젠의 분산에 의한 산란이 관측되며(그림에서 화살표 2) 메소젠이 계층 법선에 수직하여  $\theta_x$  방향으로 기울어져있는 것을 알 수 있다(그림 13 (a), 그림 14 (a)). 승온과정에서도 층

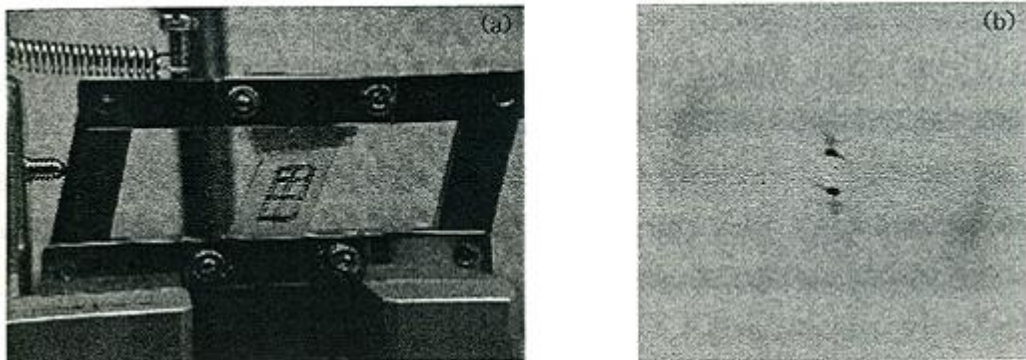


그림 11. 전단응력에 의한 단결정 SmC 엘라스토머의 작성 (a) 시료 (b) X선 측정 결과

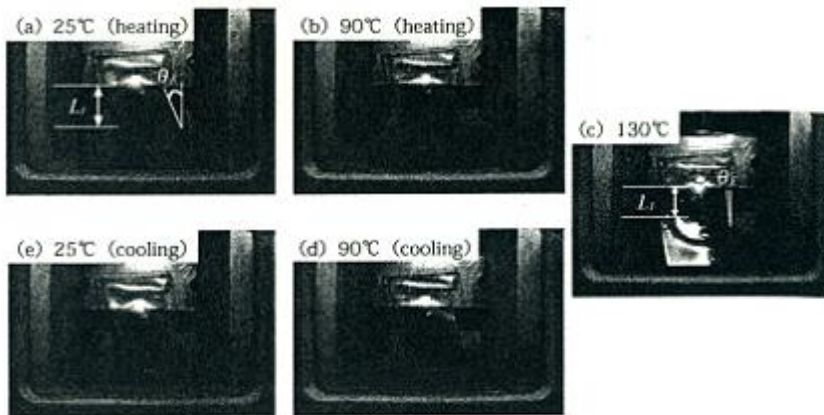


그림 12. 단결정 SmC 엘라스토머의 자발적·가역적 형상변화

반사 위치에 변화는 거의 없지만, 각 측면 계층 내의 메소겐의 산란 위치는 시계 방향으로 회전하고 SmA의 온도 영역은 적도에 도달한다(그림 13 (b)). 또한 승온시 등방성상으로되면 투명상이 관측된다(그림 13 (c)). 강온 과정에서는 반대의 변화가 관측된다. 즉, 등방성 단계에서 스멕틱 단계로 전이하면 자오선 계층의 반사가 적도에 층내에 메소겐의 산란이 각각 나타난다(그림 13 (d)). 또한 온도를 낮추면 투명 양쪽 계층 내에 메소겐의 산란이 반시계 방향으로 회전하고 실온에 도달하면

$\theta_x$  값은 열처리 전과 같게 된다.

시료 형상에서 구한 기울기  $\theta_E$ 와 X선에서 구한 메소겐의 기울기  $\theta_x$ 의 온도의존성은 대응하고 그림 14에 나타낸 바와 같이 국소적인 분자 배열과 거시적 형상이 일치하고 있다고 생각된다. 액정상의 분자 배열과 같은 대칭성의 응력을 추가하기 위한 가교 반응을 수행하기 위해서는 가교제(그림 14의 검은색 분자)사용시 초기 배열을 기억하는 분자 배열과 거시적 형상의 양방향의 가역적·자발적 변화를 모두 고려하여야 한다.

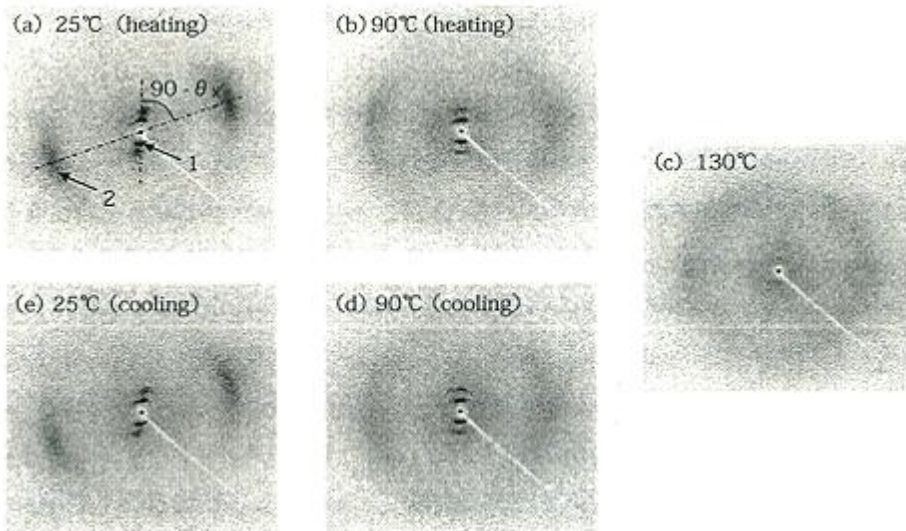


그림 13. 단결정 SmC 엘라스토머의 X선 회절상의 온도변화

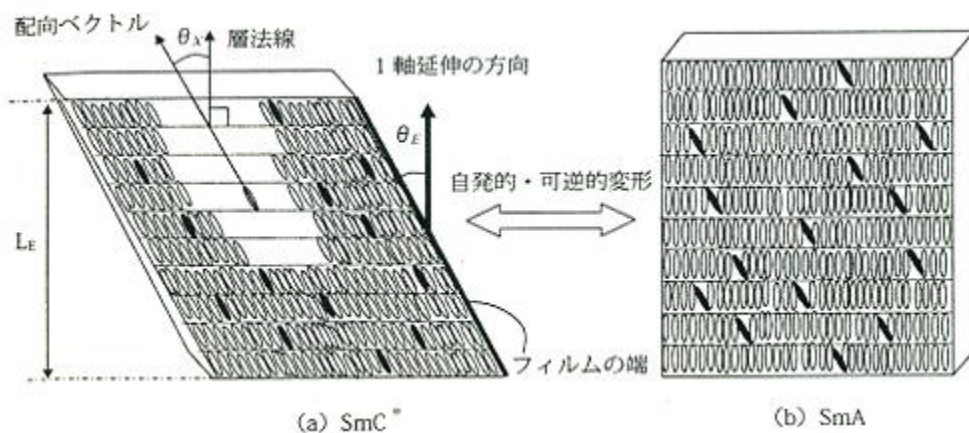


그림 14. 단결정 SmC 엘라스토머의 분자배열과 시료형상 모델

또한 모양 변화에 따라 초전성과 SHG 등이 발현하기 때문에 새로운 기능재료로서의 따라 사용이 검토되고 있다.

### 3. 수소결합 가교계 엘라스토머

고무 엘라스토머는 통상 분자의 유동을 멈추고 기계적인 물성과 내열성을 향상 시킬 목적으로 분자 사이에 가교를 형성한다. 그러나 일단 가교해 버리면 유동성은 없어지지만 다시 성형(재활용)하는 것은 어렵다. 이 가교가 리사이클을 막는 가장 큰 원인으로 생각된다. 가역가교적인, 즉 어떤 외부 자극에 응답하고 결합과 해리를 가역적으로 실시할 반응을 가교부위에 도입하면 재료 재활용이 가능한 가교 고분자를 얻을 수 있게 된다. 이 항목에서는 수소결합에 의한 열가역성네트워크(가교)를 이용한 재활용 가능한 엘라스토머[THC]에 대해 설명하고자 한다(THC:Thermoreversible Hydrogen-bond Crosslinking).

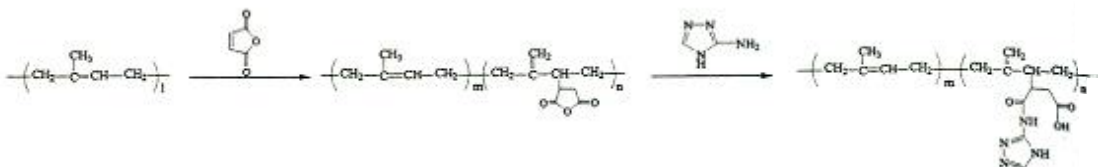
#### 3.1. 합성

고무에 수소 결합 부위의 도입 방법은 무수말레인산의 그라프트 반응 및 연속적인 활성화 수소 화합물의 부가 반응을 이용한다. 그 이유는 다음의 세 가지들 들 수 있다. 1) 무수 말레인산의 부가 반응이 고무 극성기의 가장 간편한 공업적 도입 방법이며, 2) 산무수물 골격의 활성화 수소 화합물과의 반응이 매우 효율적으로 진행할 수 있으며, 말레인산 또는 고무와 활성화 수소 화합물과의 반응이 고상 혼합 반응에서도 잘 진행될 수 있으며, 3) 이 반응에서 생성된 카르복산 및 아마이드, 에스테르가 강한 수소 결합 부위 역할을 하기 때문이다. 고체 타입의 열가역 가교 고무의 합성은 먼저

수소 결합 부위의 탐색을 목적으로 액상 고무를 먼저 검토했다. 말레인화 액상 이소프렌 고무, 약 150 종류의 아민, 알코올, 티올 등의 활성화 수소 화합물을 추가하여 그 반응 전후의 점도 변화를 측정했다. 그 결과, 5원환상과 6고리 복소환상 아민이 뛰어나며 특히 3 - 아미노 -1,2,4 - 트리아졸(ATA)이 가장 뛰어난 것을 발견했다. 이것은 측쇄에 도입되어 생성된 아마이드트리아졸카복산끼리의 다점 수소 결합에 의한 가교에 기인하고 있다고 생각된다. 액상 고무 검토 결과를 바탕으로 고체상 고무에 적용 시험했다. 무수 말레인산의 고체상 이소프렌 고무에의 부가 반응은 니더(Kneader)에서 혼련함으로써 달성되었다. 무수 말레인산의 도입율은 반응 시간, 반응 온도, 무수말레인산의 양에 따라 제어가 가능했다. 얻어진 말레인화이소프렌고무에의 3 - 아미노 -1,2,4 - 트리아졸(ATA)의 부가 반응은 더 낮은 온도에서 단시간 (80 °C, 30 분)에 혼련을 통해 니더에서 쉽게 생산되었다(식 3). 또한 열가역 가교 에틸렌 프로필렌 고무 (THC - EPM)도 같은 방법으로 합성되었다.

#### 3.2. 구조

반응의 확인은 적외선분광분석(IR) 및 핵자기공명분석(NMR)에 의해 실시했다. IR에서는 반응의 전후에서 큰 흡수의 변화가 보였다. 1864cm<sup>-1</sup>과 1788cm<sup>-1</sup> 산무수물기의 주흡수 피크가 사라지고 아마이드에 따라 흡수 피크가 1635cm<sup>-1</sup>과 1526cm<sup>-1</sup>, 카복산기 흡수 피크가 1728cm<sup>-1</sup>에서 관측되었다. 이러한 고무의 구조를 상세하게 분석하는 목적에서 시차주사열량측정(DSC), SAXS를 실시했다. DSC측정에 의해 얻어진 고무 유리전이온도(Tg)는 원래 말레인화 이소프렌고무와 거의 동시(약 -60



식 3. 이소프렌 고무의 THC-IR 합성 공정

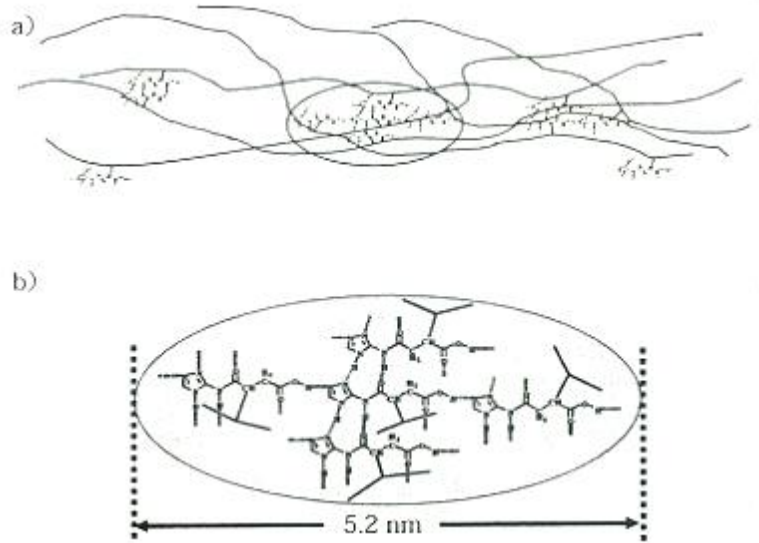


그림 15. (a) THC 고무의 구조, (b) THC 고무의 가교부 구조

°C)임을 나타내나, 수소결합에 따르는 흡열 피크가 185°C 부근에서 관측되었다. 또한 SAXS 측정에서 0.84° 거리에 피크가 관측되고 5.2nm 크기의 집합체가 형성하고있는 것이 확인되었다. 이러한 결과로부터 수소 결합 네트워크구조는 그림 15 (a)와 같이 예상된다.

ATA와 산무수물 골격에 의해 형성된 아미드트리아졸 카르본산 단위이론으로 그림 15 (b)(가교부)과 같이 7점에서 수소 결합이 가능하며, 이른바 초분자적인 수소결합으로강한 가교부위(집합구조)을 형성하고 있다고 생각된다. 이 집합 구조의 크기가 5.2nm라고 추측된다. 분자 역학적 계산에서도 수소결합부가 황으로 3개 일직선 상으로 길이가 약 3.5nm로 산출되어 모델에 가까운 구조가 형성되고 있다고 생각하고 있다.

### 3.3. 물성

이소프렌 유형 THC 고무(THC-IR)의 인장 특성은 SEBS 같은 일반적인 열가소성 엘라스토머와는 달리 유황 가교 고무(가황 고무)와 유사하고 강도도 유사했다. 그림 16에 수소 결합 부위의 도입량을 바꾼 THC - IR (CB 30phr 배합)의 500mm/min의 속도로 인장 시험의 결과를 나타내었다.

수소결합부의 도입율이 높아짐에 따라서 응력은 증가했다. 이것은 수소 결합에 의한 가교 부위의 증가를 의미하고 있다고 생각된다. 인장 곡선은 저신장때 낮은 모듈러스에서 높은 유연성을 보여주고 또한 충분한 파단강도를 보였다. 또한 일반적인 열가소성 엘라스토머 및 Stadler의 엘라스토머에 볼 수 있는 현상을 보여주고 있지 않다. 이

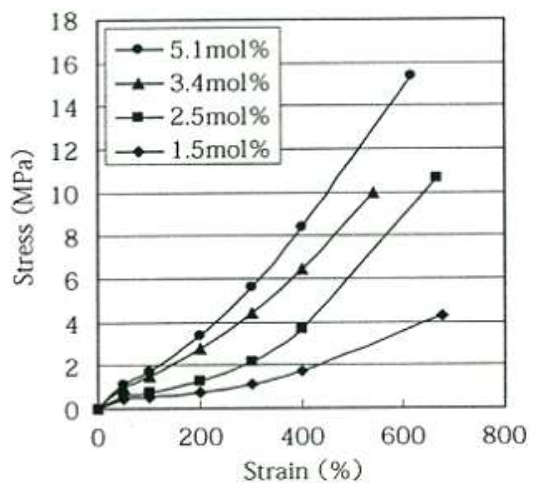


그림 16. 수소결합부위 도입량에 따른 THC-IR 응력-변형률

것이 수소 결합 부위가 항상 상온에서 충분히 높은 에너지를 가지기 때문이며 비교적 빠른 인상 속도는 가황 고무와 유사한 기계 특성을 가지는 것을 나타내고 있다. 즉, 열매 사용에서는 THC고무가 카본블랙 배합 가황 고무의 대체 가능성을 시사하는 것으로 생각한다.

동일 가교 시스템의 에틸렌-프로필렌 고무 (EPM)에 응용예를 표 6에 나타낸다.

가황 EPDM(CB 50phr 배합), TPV (Thermoplastic Vulcanizates, 폴리프로필렌-EPDM 동적 가교 타입)은 거의 같은 경도의 것으로 비교했다. THC - EPM은 충분한 파단강도를 보였다. 또한 TPV와 가황 EPDM에 비해 파단강도도가 그리 크게 다르지 않음에도 불구하고 내마모가 우수하고, TPV와 EPDM보다 유연성이 높다는 것을 확인할 수 있다. THC - EPM의 인열강도는 가황 EPDM과 TPV보다 높았다. 이것은 충전제가 가황 고무 입자에 들어 있지 않은 것에 기인하고 있다고 생각된다. 영구압축변형은 40% 이하이며, 가류 고무의 22%에는 미치지 못하지

만, TPV와 거의 같았다. 재활용에 관해서는 10회 반복 프레스 성형에서 열번재로도 버진(virgin)에 비해 파단강도가 +3%, 파단성장이 -15%로 그다지 큰 변화는 없었다.

### 3.4. 성형가공성

THC고무는 점도가 높고, 성형성이 별로 양호하지 않다. 그래서 성형성을 개선하는 목적으로 THC-EPM의 배합에 대해 검토했다. 표 7에 충전제와 오일 등의 첨가제를 추가하여 경도를 조정한 배합의 결과를 나타내었다. 배합하여 경도를 40에서 70까지 바꿀 수 있으며, 파단강도도 실제 사용하기에 충분했다. 경도를 변경하여 용도에 따라 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 영구압축변형은 40%이하였다. 230℃의 점도(전단속도 243sec-1)는 850Pa.s이하이며, 사출성형 할 수 있는 수준까지 점도를 줄일 수 있었다. 실제 열가소성 수지의 사출성형기에서 쉽게 사출 성형품을 만들 수 있었다.

표 6. THC-EPM, 가류 EPDM, TPV의 물성 비교

	THC-EPM	가류 EPDM	TPV
경도(JIS-A)	73	72	71
100% 모듈러스(MPa)	2.4	5.3	4.6
파단강도(MPa)	9.3	11.3	11.3
신장률(%)	660	257	520
인열강도(N/m)	40	33	28
영구압축줄임률(%, 70℃ × 22hrs)	38	22	41
리사이클성	OK	NG	OK

표 7. THC-EPM 배합 물성

	THE-40	THE-50	THE-60	THE-70
경도(JIS-A)	40	50	60	70
100% 모듈러스(MPa)	1.4	1.4	1.6	2.9
300% 모듈러스(MPa)	2.8	2.9	2.9	5.2
파단강도(MPa)	5.3	4.5	3.5	5.8
신장률(%)	591	490	390	360
영구압축줄임률(%, 70℃ × 22hrs)	37	38	30	31
용융점도(Pa.s, 230℃, 243sec-1)	800	700	740	850

### 3.5. 기타 엘라스토머 재료와의 비교

그림 17에 대표적인 엘라스토머 재료의 구조를 나타내었다. 블록코폴리머로 구성된 TPE(열가소성 엘라스토머)는 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트로 구성되며, 하드 세그먼트가 응집하여 가교부로 작동하여 경도를 발현하지만, 그 응집층은 수지적인 성격이 강하다. 한편, 동적 가교의 TPV는 열가소성 수지의 모체에 가교 고무가 분산된 것이며, 수지적인 성질을 남기고 있다. 한편, THC 고무는 가교부가 작은 가교 고무(가황 고무)과 유사한 구조를 취하고 있는 것으로 예상된다. 따라서 유연성이 높고, 충전제에 의한 보강성이 있다고 생각된다.

THC- EPM 및 가황 고무 동적 가교의 TPV의 차이점을 표 3에 나타내었다. 가황고무는 열가소성아니라 재활용성은 낮지만, THC 고무는 TPV와 동일하게 열가소성 뛰어난 가공성을 가지고 있어 재활용성은 양호하다. THC고무의 인열강도, 유연성, 내마모성 등의 기계 물성은 TPV보다 양호하고 가황 고무와 거의 같았다. 내열성, 영구압축변형 등은 가황 고무가 매우 뛰어나지만 THC고무는 TPV와 거의 동등하다. 단지 장기 압축 영구 변형은 가황 고무가 상대적으로 떨어지고 있다. 착색성, 윤기 등 외관에 관한 지표는 THC 고무가 매우 뛰어나다. THC 고무는 배합에 대해서도 자유도가 높고, 가황 고무 입자 등을 함유하고 있지 않기 때

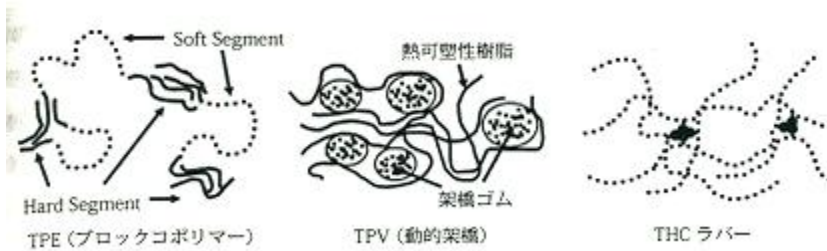


그림 17. TPE, TPV, THC 고무의 구조

표 8. THC-EPM, 가류 EPDM, TPV의 특성 비교

		가류 EPDM	TPV	THC-EPM
가공성	가공성	×	○	△
	가공 코스트	×	△	○
	리사이클성	×	○	○
기계적 물성	인열강도	○	×	△
	유연성	○	×	○
	내마모성	○	×	△
내열성	내열성	△	×	×
	영구압축줄음률(단기)	○	△	△
	영구압축줄음률(장기)	×	○	△
배합성	배합자유도	○	×	○
	경량	×	○	○
	발포성	○	×	△



문에 발포성이 뛰어나다.

또한 가황 고무는 물성을 향상하기 위하여 카본 블랙 등의 충전제가 필요하며, 따라서 무게가 증가하지만, THC 고무는 필러를 배합하지 않아 경량이다.

이상 THC 라의 특징을 정리하면 다음과 같다.

1. 환경 친화적인 재료이며, 물성 저하 없이 여러 번 재활용 사용할 수 있다.
2. 열가소성이므로, 압출, 사출 성형이 가능하며, 가황 공정이 불필요하다.
3. 가황 고무에 가까운 성능을 가진다.(유연성, 필러 보강성, 인열강도)
4. 외관 (윤기 등)이 양호하다.
5. 배합의 자유도가 높다.
6. 다양한 고무에 적용할 수 있도록 다양한 성능을 발현한다.

### 3.6. 최신기술동향

수소 결합은 일반적 조건에서 해리와 형성을 가역적으로 실시할 수 있기 때문에 분자간의 상호작용을 통해 조직화된 집합체를 형성하는 초분자 화학분야에서 널리 사용되고 있다. 이전 엘라스토머의 응용으로는 우라졸의 수소결합을 가교에 사용한 폴리부타디엔의 열가소성엘라스토머가 보고되고 있다. 이 시스템은 사이드 체인이 응집·배향하여 마이크로 상분리 구조를 형성하고 가교점으로

로 작동한다. 이 응집상은 열에 의해 용해하고 냉각하면 다시 상분리구조를 형성한다. 고분자 재료의 가교에 적극적으로 열가역적인 수소결합을 사용하는 예로 주목할만한 연구이다. 그러나 이 시스템은 주로 폴리 부타디엔을 사용하여 강도가 그다지 높지 않으며, 높은 비용 등의 문제를 안고 있다.

### 3.7 새로운 용도의 전개

리사이클성과 열가역성에 더불어 지금까지 TPE에 없었던 유연성, 필러보강성, 인열강도, 외관 특성, 높은 배합 자유도 등을 살려, 자동차고무 부품, 접착제, 실리콘제, 전자제품, 장난감, 필기구 등의 응용을 목표로 연구가 진행되고 있다. 높은 유연성을 살린 접합부품 및 높은 배합 자유도를 살린 기능성 관련 업무에 다양한 응용을 검토하고 있다.

## 4. 참고문헌

1. M. Warner and E. M. Terentjev, 'Liquid crystal Elastomers', Oxford Sci. Pub. (2003).
2. H. R. Brand and H. Finkelmann, "Handbook of Liquid Crystals, Vol. 3", p. 277-302, Wiley-VCH, Weinheim(1998).
3. K. Chino et al., Macromolecules, 34, 9201 (2001).
4. K. Chino et al., Rubber Chem. Technol., 75, 713 (2002).
5. J. Hellmann et al., Polym. Adv. Tech., 5, 763 (1994).
6. 知野圭介ほか, 日本ゴム協會誌, 75, 482 (2002).