

## 다성분계 탄성체 및 응용 Multi-Component Elastomers and Their Applications

안대업

### 1. 서론

고무는 상온에서 비교적 큰 기계적 변형 (mechanical deformation)에 대해 가역적인 탄성 변형 (elastic deformation)을 하는 고분자 재료이다. 일반적으로 상온에서 고무상 (rubbery plateau) 영역에 있는 비결정성 고분자가 화학적 또는 물리적으로 가교되었을 때 이러한 고무의 물리적 특성을 보이게 된다.

대부분의 고분자 재료는 온도의 변화에 따라 그림 1과 같은 상 (phase) 및 물성 변화를 보인다. 유리전이 온도 (glass transition temperature,  $T_g$ )가 상온

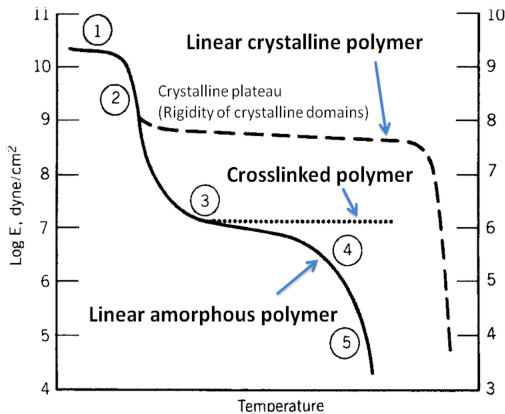


그림 1. 온도 변화에 따른 고분자의 상 및 Young's modulus (E)의 변화. 유리상 영역 (glassy region, ①, rigid and brittle), 유리전이 온도 근처의 유리-고무 전이영역 (glass transition region, ②), 고무상 영역 (rubbery plateau region, ③, long-range elasticity), 고무상 흐름 영역 (rubbery flow region, ④, rubber elasticity and flow property), 액상 흐름 영역 (liquid flow region, ⑤).<sup>1</sup>

보다 높아 상온에서 유리상 영역 (glassy region, ①)으로 존재하는 polystyrene (PS,  $T_g \sim 100^\circ\text{C}$ ), poly (methyl methacrylate) (PMMA,  $T_g \sim 105^\circ\text{C}$ ) 등과 같은 고분자는 비결정성 (amorphous) 임에도 상온에서 취성 (brittleness)이 강하기 때문에 rigid 플라스틱으로 분류되며 고무의 원재료로 적합하지 않다. 또한, 상온에서 고무상 영역 (rubbery plateau region, ②)으로 존재하는 고분자일지라도 polyethylene (PE), polypropylene (PP) 등과 같이 결정화도 (degree of crystallinity)가 매우 높은 결정성 (crystalline) 고분자는 상온에서 딱딱할 뿐만 아니라 비교적 작은 정도의 기계적 변형에 대해 비가역적인 항복 (yield) 현상을 보이기 때문에 flexible 플라스틱으로 분류되나, 고무의 원재료로는 적합하지 않다.

이에 비해 흔히 탄성체 (elastomer)로 분류되는 polyisoprene (PI,  $T_g \sim -73^\circ\text{C}$ ), polyisobutylene (PIB,  $T_g \sim -73^\circ\text{C}$ ) 등과 같은 고분자는  $T_g$ 가 상온보다 낮고 결정화도 또한 낮기 때문에 상온에서 가역적인 탄성 변형이 가능한 고무의 원재료로 이용될 수 있다. 하지만 대부분의 이러한 탄성체는 약한 분자간력 및 낮은 결정화도로 인해 상온 부근에서 기계적



안 대 업

2003 ~ 2007 Ph.D., Dept. of Polymer Engineering, The University of Akron  
2008 ~ 2011 Research Associate, University of Colorado-Boulder  
2012 ~ 현재 Research Manager, Nexans Research Center, Nexans

강도와 내유성이 낮을 뿐만 아니라 사용 온도가 상승함에 따라 변형에 대한 복원력 및 물성 저하가 심하기 때문에 이들을 상업적인 고무로 이용하기 위해서는 화학적 가교 (crosslinking) 및 강화 충전제 (reinforcing filler)의 첨가가 필수적이다. 일반적으로 가교도 및 강화 충전제의 첨가량이 증가함에 따라 기계적 강도, 내유성, 내열성 등과 같은 물성은 향상되지만, 이와 더불어 강직도 (rigidity) 또한 증가하기 때문에 고무의 고유한 탄성 특성은 점차 감소하게 된다. 따라서 가교제 및 강화 충전제의 첨가량을 증가시키므로써 최종 고무 제품의 성능을 향상시키는데에는 한계가 있다.

본 총설에서는 상기한 바와 같은 고무 원재료의 단점을 개선하거나 기존 고무 원재료에 새로운 기능을 부여하기 위해, 산업적으로 개발되어 널리 이용되고 있는 둘 이상의 단량체 (monomer) 반복 단위 (repeating unit)가 화학적으로 결합된 공중합체 (copolymer) 및 둘 이상의 고분자가 물리적으로

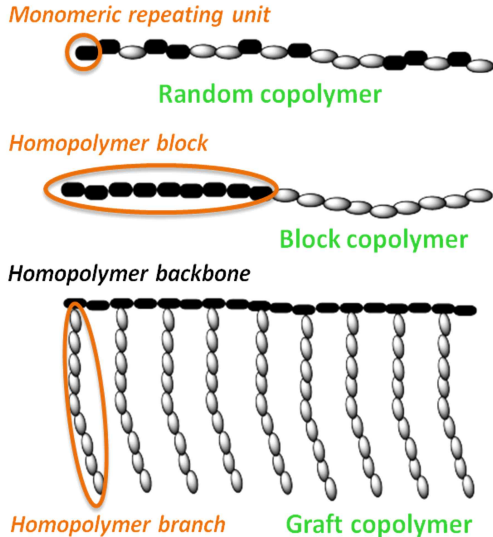


그림 2. 공중합체의 종류 및 화학적 구조 (From Prof. Chris P. Schaller's Lecture Note, "Macromolecules and Supramolecular Assemblies", Department of Chemistry, College of Saint Benedict/Saint John's University).

혼합되어 있는 고분자 블렌드 (blend)와 같은 다성분계 탄성체를 소개하고 이들의 현재 응용 분야 및 향후 다양한 산업 분야에서의 응용 가능성을 소개하고자 한다.

## 2. 화학적 결합에 의한 다성분계 탄성체: 공중합체

공중합체는 둘 이상의 단량체 반복단위가 화학적으로 결합되어 이루어진 고분자로, 그림 2와 같이 고분자 및 단량체 단위가 결합한 형태와 구조에 따라 크게 random, block, graft 공중합체로 분류된다.

### 2.1 Random 공중합체

Random 공중합체는 둘 이상의 단량체 단위가 불규칙적으로 반복되어 결합된 고분자로, 고무 원재료로 이용되는 random 공중합체 탄성체는 대략적으로 (1) 가격대비 물성이 뛰어난 PE와 같은 플라스틱 고분자의 단량체 반복단위를 주성분으로 하여 이와는 구별되는 화학 구조를 가지는 플라스틱 고분자의 단량체 반복 단위가 불규칙하게 도입된 ethylene-propylene 공중합체 (EPR), ethylene-vinyl acetate 공중합체 (EVA), ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) 등과 같은 플라스틱-플라스틱형 random 공중합체와 (2) 물성 향상이 요구되는 탄성체의 단량체 반복단위를 주성분으로 하여 이와는 구별되는 화학 구조를 가지는 플라스틱 고분자의 단량체 반복단위가 불규칙하게 도입된 styrene-butadiene rubber (SBR), nitril rubber (NBR) 등과 같은 탄성체-플라스틱형 random 공중합체로 구분할 수 있다.

일반적인 플라스틱-플라스틱형 random 공중합체 탄성체는  $T_g$ 가 상온 보다 낮은 결정성 플라스틱에 적당한 양의 또 다른 플라스틱 단량체의 반복단위가 불규칙하게 도입된 형태의 공중합체인데, 이때 도입되는 이종의 단량체는 결정성 플라스틱의 분자 규칙성 (regularity), 대칭성 (symmetry), 충전성 (packing) 등을 저해하여 결정의 생성 및 성장을 방해하는 역할을 한다. 그림 3에서와 같이 결정성 플

라스틱 A의 용융온도 ( $T_m$ ) 및 결정성은 도입되는 이종의 단량체 B가 증가함에 따라 감소하게 되어 적절한 조성비 (그림 3, ⑤)에서 비결정성 탄성체의 물성을 가지게 된다. 일반적인 단일 성분의 비결정성 탄성체에 비해, 이러한 플라스틱-플라스틱형 random 공중합체 탄성체는 대부분 주쇄에 이중결합이 없기 때문에 내노화성 및 내오존성이 뛰어나고 각 단량체의 화학적 특성 및 조성비에 따라 탄성체의 물성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 종중약간의 결정상을 가질 수 있어서 상대적으로 우수한 물성을 가진다.

탄성체-플라스틱형 random 공중합체 탄성체는 주로 기존 탄성체의 기계적 강도, 내유성, 내열성 등과 같은 물성을 개선하기 위해 비교적 소량의 플라스틱 단량체의 반복단위를 탄성체에 불규칙하게 도입시킨 형태의 공중합체로, 이때 공중합체에 도입되는 플라스틱 단량체로부터 중합된 고분자는 탄성체에 비해 극성이 크고 상온에서 강직한 경우가 많다. 하지만 이와는 상반되게 epichlorohydrin-ethylene oxide 공중합체 (ECO)와 같이 탄성체의 저온 유연성을 향상시키기 위해, 중합되었을 때 탄성체보다  $T_g$ 가 낮고 유연성이 좋은 flexible 플라스틱을 제공하는 단량체 (ECO의 경우 ethylene oxide)를 불규칙하게 도입하는 경우도 있다.

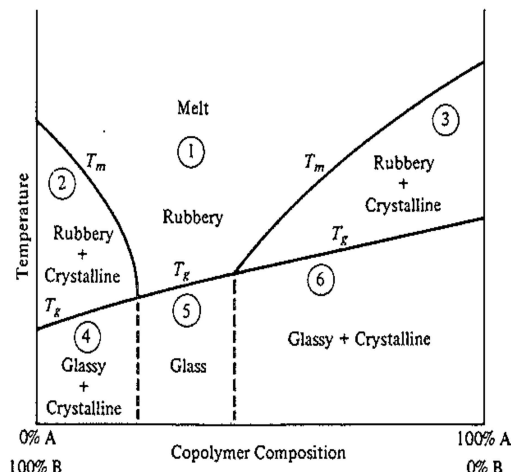


그림 3. 공중합체 조성비에 따른 상변화.<sup>2</sup>

앞서 설명한 플라스틱-플라스틱형과 탄성체-플라스틱형 random 공중합체 탄성체뿐만 아니라 드물기는 하지만 isobutylene-isoprene random 공중합체 (IIR)와 같이 탄성체-탄성체형 random 공중합체 탄성체로 분류될 수 있는 random 공중합체가 있다. IIR의 경우, PIB의 주쇄에 소량 도입된 isoprene 반복단위는 황으로 가교가 불가능한 PIB에 이중결합을 제공하여 황가교를 가능하게 한다.

## 2.2 Block 공중합체

Block 공중합체는 반복 단위의 화학적 구조가 서로 상이한 둘 이상의 고분자가 각각의 말단에서 화학적으로 결합한 공중합체로, 이를 구성하는 고분자 block의 개수에 따라 AB형 diblock 공중합체, ABA형 또는 ABC형 triblock 공중합체, 그 이상의 고분자 block으로 이루어진 multiblock 공중합체 등으로 구별될 수 있다.

Block 공중합체를 구성하는 고분자 block들은 서로 비상용성 (incompatible)인 경우가 대부분이고, 이 경우 고분자 block들은 특정 온도 이하에서 서로 분리되어 각자의 상 (phase)을 이루고자 하는 경향을 가지고 있다. 하지만 각 고분자 block은 매우 강한 공유 결합으로 서로 구속되어 있기 때문에, 이종의 비상용성 고분자가 물리적으로 혼합되어 있는 블렌드에서 흔히 볼 수 있는 수 또는 수십 마이크로미터 단위의 불규칙적인 거대상 분리 (macrophase separation) 대신 각 고분자 block의 회전반경 (radius of gyration)에 준하는 수십 나노미터 단위의 규칙적인 미세상 분리 (microphase separation)가 일어난다. 분리된 미세상의 형태는 고분자 block 간의 조성비에 따라 다양하며, 특히 AB형 diblock 공중합체 및 ABA형 triblock 공중합체는 상대적으로 낮은 조성을 차지하는 고분자 block의 부피분율이 증가함에 따라 구형 (sphere), 원통형 (cylinder), 자이로이드형 (gyroid), 단층형 (lamellar) 등과 같은 열역학적으로 안정한 미세상을 가지는 것으로 알려져 있다 (그림 4).<sup>3,4</sup>

Block 공중합체의 특정 미세상 구조는 order-disorder 전이온도 (order-disorder transition temperature,

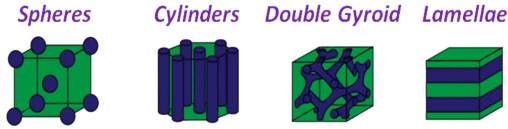


그림 4. 상대적으로 낮은 조성을 차지하는 고분자 block (그림에서 청색으로 표현된 부분)의 부피분율 증가에 따른 AB형 diblock 공중합체 및 ABA형 triblock 공중합체의 미세상 구조의 변화 (From the Mahanthappa Research Group, Department of Chemistry, The University of Wisconsin - Madison).

$T_{ODT}$ 로 정의되는 온도 이하에서 자발적으로 형성되며, 상분리가 일어나는  $T_{ODT}$ 를 전후하여 block 공중합체의 물성은 급격히 변화한다.<sup>5-8</sup> 그림 5의 예

에서와 같이 미세상 분리 시 원통형 미세상이 생성되는 poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) (SIS) triblock 공중합체는  $T_{ODT}$  이상의 온도에서 단일상을 가지며 용융된 열가소성 고분자 (thermoplastic polymer)와 매우 흡사한 유변 거동 (rheological behavior), 즉  $\log(a_T \omega)$  대  $\log(G')$  마스터곡선 (mastercurve)의 낮은 주파수 ( $a_T \omega$ ) 영역에서 곡선의 기울기가 2에 근접하는 거동을 보인다. 하지만  $T_{ODT}$  이하의 온도에서는 상대적으로 낮은 조성을 차지하는 PS로 이루어진 원통이 상대적으로 높은 조성의 PI matrix에 자발적으로 형성되며, 이때의 유변 거동은 화학적으로 가교된 고무의 고무상 영역에서의 유변 거동과 유사하다. 따라서 이러한 block 공중합체는  $T_{ODT}$  이하의 온도에서는 가교된 고무와 유사한 물

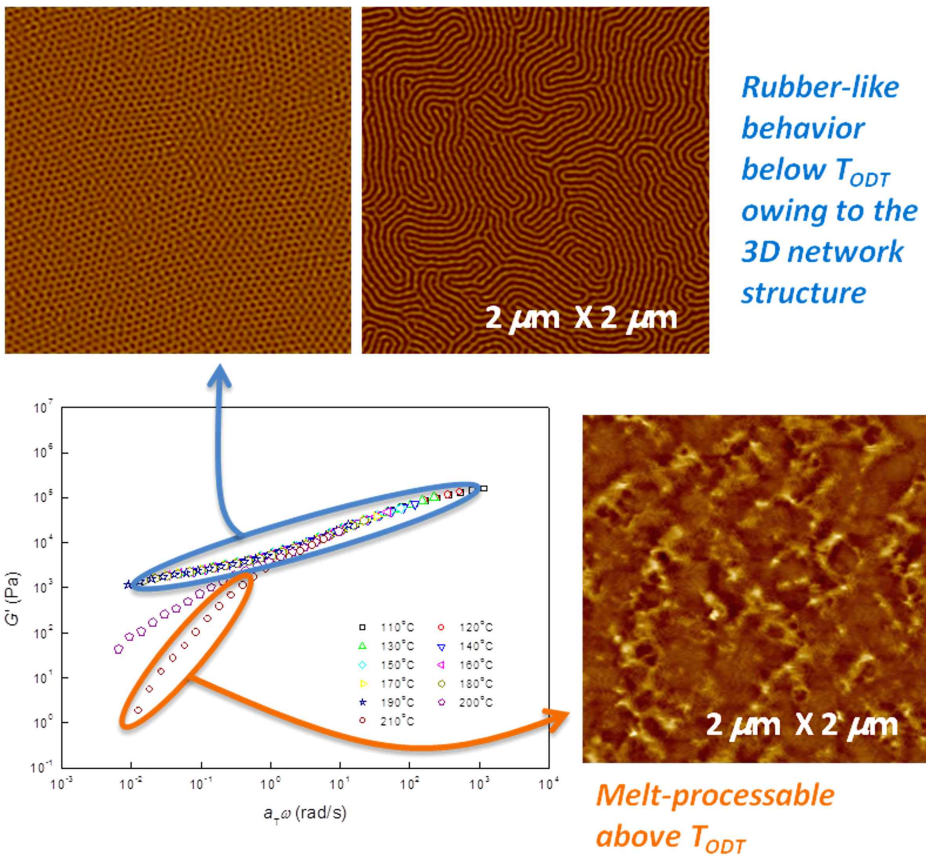


그림 5. 원통형 미세상을 가지는 SIS triblock 공중합체의 온도 및 주파수에 따른 전단 저장 탄성 계수 (shear storage modulus,  $G'$ )와 미세상의 변화.<sup>5-8</sup>

성을 보이지만  $T_{ODT}$  이상에서는 열가소성 고분자와 같이 용융 가공이 가능하다. 그러므로 이와 같이 상대적으로 낮은 조성의 열가소성 고분자 block 과 상대적으로 높은 조성의 탄성체 block으로 구성되어  $T_{ODT}$  이하의 온도에서 미세상 분리가 일어나는 block 공중합체는 상온에서는 고무와 같은 특성을 나타내지만 특정 온도이상에서는 용융가공이 가능한 열가소성 탄성체 (thermoplastic elastomer, TPE)로 이용될 수 있다. 대표적인 block 공중합체 TPE는 styrenic block 공중합체로 분류되는 SIS triblock 공중합체, poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) (SBS) triblock 공중합체, 탄성체 midblock의 이중결합이 수소화 (hydrogenation)되어 UV에 대한 저항성과 내열성이 우수한 poly(styrene-*b*-ethylene/butylene-*b*-styrene) (SEBS) 및 poly(styrene-*b*-ethylene/propylene-*b*-styrene) (SEPS) triblock 공중합체 등이 있다.

Block 공중합체는 전통적으로 서로 비상용성인 혼합물의 계면을 안정화시키는 상용화제 (compatibilizer) 또는 유화제 (emulsifier)로 널리 이용되어 왔다. 특

히, 친수성 (hydrophilic) 고분자와 친유성 (hydrophobic) 고분자로 이루어진 양친성 (amphiphilic) block 공중합체는 수용액에서 미셀 (micelle) 구조를 형성하기 때문에 약물 전달체 (drug deliverer)로 이용될 수 있다.<sup>9,10</sup> 또한, 서로 섞이지 않는 탄성체와 열가소성 고분자로 이루어진 block 공중합체는 온도에 따라 가역적으로 형성되는 미세상으로 인해 TPE로 이용될 수 있을 뿐만 아니라 feature size가 수십 나노미터 단위인 block 공중합체 미세상은 그 자체로 다양한 나노기술 (nanotechnology) 분야에 응용이 가능하다.<sup>11-14</sup> 자외선과 같은 전자기파를 주로 이용한 전통적인 top-down형 나노 패터닝 (nanopatterning) 방법에 비해 block 공중합체의 미세상 분리와 같은 분자 및 입자단위의 자기 응집력 (self-assembly)을 이용한 bottom-up형 나노 패터닝 방법은 다양한 3차원의 나노구조를 보다 빠르고 광범위하게 구현할 수 있다는 장점이 있다. 이로 인해 지난 수십 년간 block 공중합체의 미세상을 다양한 정보, 에너지, 바이오 분야에 응용하고자하는 연구가 진행되

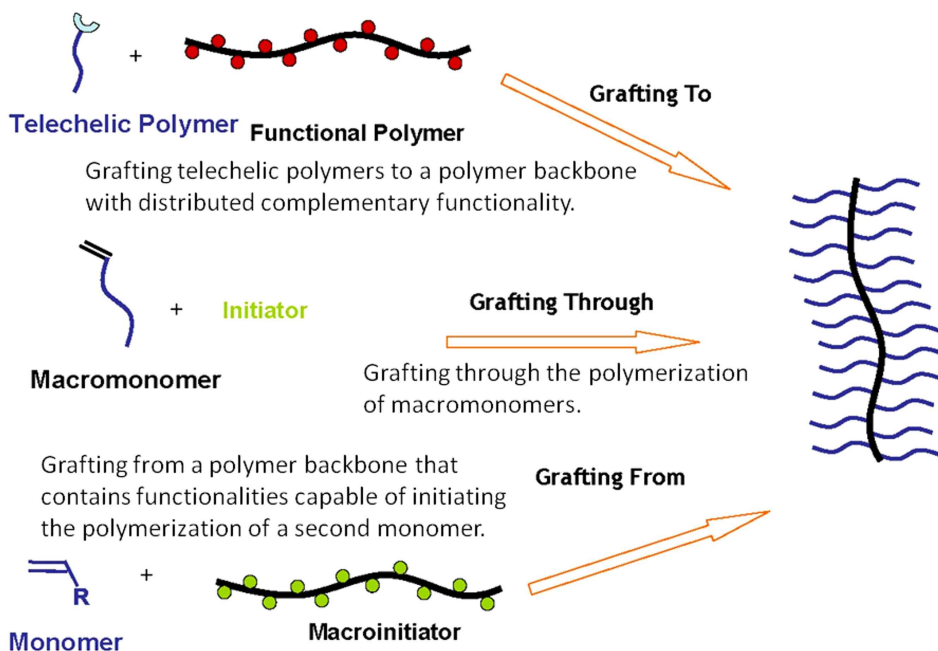


그림 6. Graft 공중합체를 제조하는 방법 (From the Matyjaszewski Polymer Group, Department of Chemistry, Carnegie Mellon University).



어 왔다. 구형, 원통형 및 단층형 block 공중합체 미세상은 표면에 기공형, 막대형 또는 채널(channel)형 나노 구조를 가지는 고 기능성 반도체/금속 재료를 제조용 nanotemplate, 원통형 및 자이로이드형 block 공중합체 미세상은 고 밀도 나노기공(nanopore)을 가지는 분리막(separation membrane), 단층형, 원통형 및 자이로이드형 block 공중합체 미세상은 특정 파장의 빛을 선택적으로 통과시키거나 차단하는 광결정(photonic crystal)으로 이용될 수 있다.

### 2.3 Graft 공중합체

Graft 공중합체는 선형 고분자 주쇄에 이와는 화학적으로 구별되는 반복단위를 가지는 고분자 가지(polymer branch)가 접지(graft)된 공중합체로, 이중의 고분자 가지를 주쇄에 접지하는 방식은 그림 6과 같이 grafting to, grafting through, grafting from 방식 등이 있다. Grafting to는 고분자 주쇄의 관능기(functional group)와 telechelic 고분자의 말단 관능기 사이의 반응을 통해 고분자 주쇄에 고분자를 접지하는 방식을 의미하고, grafting through는 말단에 이중결합을 가진 고분자의 중합을 통해 원

래의 고분자 주쇄가 가지화 되는 방식을 나타내며, grafting from은 중합을 개시시킬 수 있는 다수의 관능기를 가진 고분자 주쇄로부터 이중의 단량체가 중합되면서 고분자 가지를 형성하는 방식을 의미한다.

이중의 고분자가 화학적으로 연결된 graft 공중합체는 block 공중합체와 유사하게 상용화제, 유화제, 약물 전달체, TPE, 분리막 등으로 이용될 수 있다.<sup>15-17</sup> Graft 공중합체의 긴 고분자 가지는 고분자 주쇄의 규칙성, 대칭성, 충전성 등을 저해하여 결정의 생성 및 성장을 방해하고, 동시에 분자의 free volume을 증가시키기 때문에 고분자 주쇄에 탄성체 특성을 부여한다. 뿐만 아니라 고분자 주쇄와 이에 접지된 고분자 가지가 서로 섞이지 않을 경우, block 공중합체와 마찬가지로 특정 온도 이하에서 미세상 분리가 일어난다. 그림 7과 같이 상온에서 강직하고 취성이 강한 PS 주쇄에 상대적으로 연성인 polyacrylate-amide (PA-amide)가 grafting from 방식으로 접지되어 제조된 graft 공중합체는  $T_g$ 가 상온보다 낮아 탄성체의 특성을 보이며, 두 고분자가 서로 섞이지 않는  $T_{ODT}$  온도 이하에서 미세상을 형성하여 TPE의 특성을 나타낸다.<sup>18</sup> 뿐만 아니라

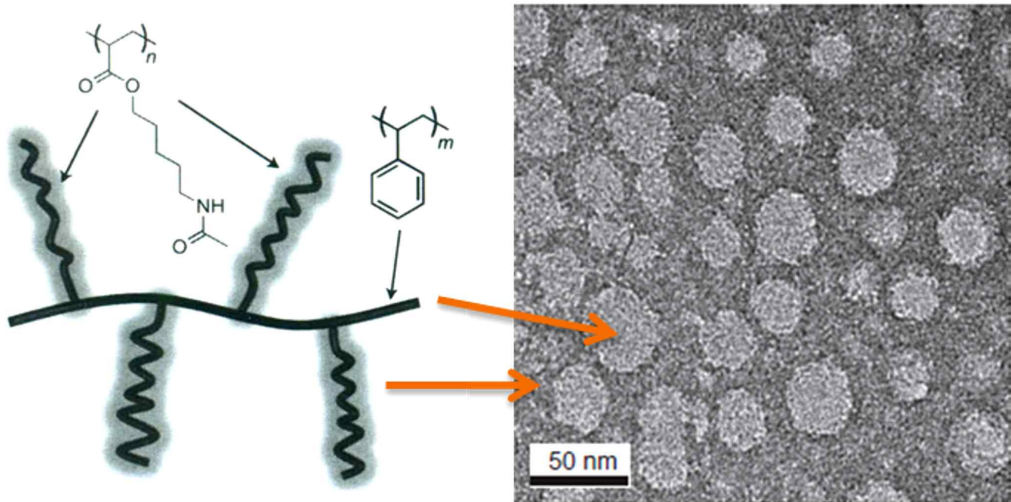


그림 7. PS 주쇄에 PA-amide가 접지되어 제조된 graft 공중합체와 PS domain-PA amide matrix 구조로 상분리된 미세상.<sup>18</sup>

상분리된 TPE의 matrix를 구성하고 있는 PA-amide는 수소결합을 통한 초분자 조립 (supramolecular assembly)이 가능한 관능기를 분자 내 다수 포함하고 있어서 이 graft 공중합체는 상온에서 특별한 외부 자극 없이 자발적으로 자기치유가 되는 자발성 자기치유 고분자 (autonomic self-healing polymer)로 이용될 수 있다.

### 3. 물리적 혼합에 의한 다성분계 탄성체: 고무 블렌드 (Blend)

고분자 블렌드는 화학적 구조가 서로 다른 둘 이상의 고분자가 물리적으로 섞여 있는 고분자 혼합물로, 블렌드를 구성하고 있는 고분자 성분들이 서로 잘 섞여서 단일상을 형성할 경우에는 miscible 고분자 블렌드, 각 성분들이 서로 상분리되어 각각의 상을 형성할 경우에는 immiscible 고분자 블렌드로 구별할 수 있다. 만약 가격과 성능이 매우 다른 두 고분자가 모든 블렌드 조성에서 miscible하다면 단순히 두 고분자의 조성비를 조절함으로써 매우 다양한 가격과 성능을 가지는 고분자 재료를 쉽게 제조할 수 있다. 하지만 서로 miscible 하여 상업적으로 유용한 고분자 쌍은 poly(vinyl chloride) (PVC)/NBR, PS/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) 정도로 상당히 드문 편이며, 대부분의

고분자 쌍은 매우 제한적인 조성 및 온도에서만 miscible하고 그 이외에서는 immiscible하다. Immiscible한 블렌드의 경우, 수 또는 수십 마이크로미터 단위의 거대상 분리가 일어나기 쉽고, 이로 인해 블렌드를 구성하는 각각의 고분자의 물성에 비해 블렌드의 물성이 열등한 경우가 많다.

일반적으로 PS/poly(vinyl methyl ether) (PVME)와 같이 온도가 상승함에 따라 상분리가 일어나는 블렌드는 lower critical solution temperature (LCST)로 정의되는 온도 이상에서 상분리가 일어나며, 반면에 PS/PMMA와 같이 온도가 하강함에 따라 상분리가 일어나는 블렌드는 upper critical solution temperature (UCST)로 정의되는 온도 이하에서 상분리가 일어난다. 상분리가 일어나는 온도에 있는 고분자 블렌드는 블렌드를 이루고 있는 고분자의 조성비에 따라 각기 다른 양상으로 상분리가 일어난다. 일반적으로 그림 8에서와 같이, 초기 균일한 상을 형성하고 있던 고분자 블렌드의 조성이 준안정 (metastable) 상태에 해당할 경우 상분리는 기핵 및 성장 과정 (nucleation and growth)을 통해 일어나고, 불안정 상태에 해당할 경우에는 자발적인 고분자 성분의 요동 (compositional fluctuation)에 의한 spinodal decomposition 과정을 통해 상분리가 일어나는 것으로 알려져 있다. 하지만 고분자 블렌드의 동력학적인 상분리 거동은 매우 복잡해서 어느 한

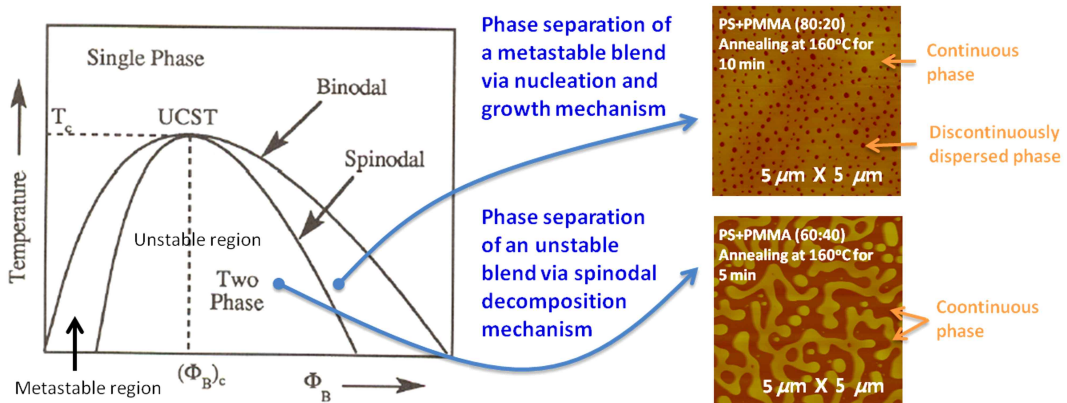


그림 8. 임계온도 이하에서 상분리가 일어나는 binary 고분자 블렌드의 일반적인 상분리도 (phase diagram) 및 고분자 B의 부피분율 ( $\Phi_B$ )에 따른 상분리 과정.<sup>21,23</sup>

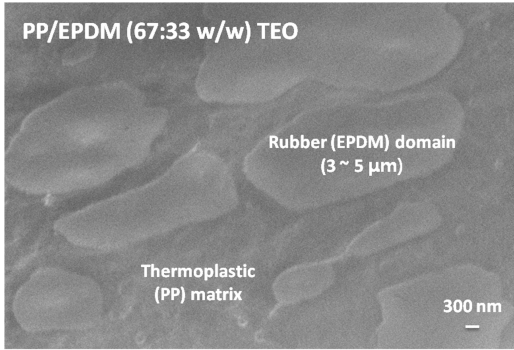


그림 9. PP/EPDM 열가소성 탄성체 수지의 상 구조.<sup>24</sup>

과정에 의한 상분리로 규정짓기 힘든 경우가 많다.

고분자 성분의 요동에 의해 상분리가 일어나는 경우, 상분리 초기 단계에 분리된 상의 고분자 성분 농도는 시간이 지남에 점차 증가하지만 그 크기는 분리된 상이 분할 (breakup) 되기 전까지 크게 변화하지 않는다. 하지만 기핵 및 성장에 의해 상분리가 일어나는 경우, 상분리 초기 단계에 구형의 형태로 분리된 상의 고분자 성분 농도는 시간에 따라 크게 변화하지 않는 반면 그 크기는 점차 증가한다. 따라서 기핵 및 성장을 통해 상분리 되는 고분자 블렌드의 상의 크기는 상분리 속도를 조절함으로써 수십 나노미터 단위에서 수 마이크로미터 단위까지 제어할 수 있다.

고분자 블렌드의 상분리 속도는 상분리가 일어나는 온도를 조절하여 비교적 쉽게 제어할 수 있고, 이를 통해 일시적으로 구현된 상구조는 블렌드를 구성하고 있는 고분자의  $T_m$  또는  $T_g$  보다 낮은 온도로 급냉시킴으로써 동력학적으로 동결될 수 있다. 이렇게 동결된 상구조를 가지는 고분자 블렌드는 표면에 다양한 나노/마이크로 구조를 가지는 고 기능성 반도체/금속 재료를 제조하기 위한 template, 나노/마이크로 기공을 가지는 분리막, 특정 파장의 빛을 반사 없이 투과시키는 antireflective layer 등으로 이용될 수 있다.<sup>19-21</sup>

고무 산업 분야에서 주로 이용되는 고분자 블렌드는 둘 이상의 탄성체 또는 탄성체/열가소성 고분

자의 조합으로 이루어져 있다. 둘 이상의 탄성체로 이루어진 고분자 블렌드는 많은 경우 특정 탄성체의 물성을 조절하거나 재료의 가격을 낮추기 위한 목적으로 제조되는데, 대부분의 탄성체/탄성체 블렌드는 서로 잘 섞이지 않기 때문에 각 탄성체가 가지는 원래 물성의 평균값 또는 그 이상의 물성을 구현하기 위해서는 적절한 상용화제 및 가공 조건을 적용하여 최대한 분리된 상의 크기를 작게 해야 할 뿐만 아니라 이렇게 구현된 상구조는 많은 경우 열역학적으로 불안정하기 때문에 분리된 상과 상사이를 최대한 균일하게 가교하여 동력학적으로 동결시켜야 한다.<sup>22</sup> 하지만 블렌드를 구성하는 각각의 탄성체는 가교에 대한 반응성, 가교제/가교제에 대한 상용성 등이 서로 크게 다른 경우가 많고, 이로 인해 가교에 대한 반응성, 가교제/가교제에 대한 상용성 등이 상대적으로 좋은 탄성체의 분리상에 가교가 집중되어 불균일한 가교가 일어나기 쉽다. 따라서 분리된 상 전체적으로 균일한 가교를 유도하기 위해서는 블렌드를 구성하는 각각의 탄성체의 가교에 대한 반응성 및 극성 등을 고려하여 적절한 가교제 및 가교조제를 선택할 필요가 있다.

둘 이상의 서로 잘 섞이지 않는 탄성체/열가소성 고분자로 이루어진 EPDM/PP, natural rubber/PP, NBR/PP 등과 같은 블렌드는 적절한 조성비를 가질 때 상온에서 탄성체 domain-열가소성 고분자 matrix 형태로 상분리 될 수 있다 (그림 9). 이 경우, 탄성체 domain은 상온에서 블렌드에 탄성을 부여하는 역할을 하며, 열가소성 고분자 matrix는 고온에서 블렌드가 용융 가공될 수 있도록 하는 역할을 한다. 따라서 이와 같은 상구조를 가지는 탄성체/열가소성 고분자 블렌드는 TPE로 이용될 수 있다. 이러한 블렌드 TPE는 탄성체 domain이 가교되지 않았을 때는 열가소성 탄성체 수지 (thermoplastic elastomeric olefin, TEO)로, 탄성체 domain이 부분적으로 또는 전체적으로 가교되었을 때는 열가소성 가교체 (thermoplastic vulcanizate, TPV)로 분류된다.



#### 4. 맺음말

본 총설에서는 둘 이상의 단량체 반복단위 또는 고분자가 화학적 또는 물리적으로 혼합되어 이루어진 다성분계 탄성체를 소개하였다. 다성분계 탄성체는 주로 기존의 단일 성분으로 이루어진 탄성체의 성능 및 가격을 개선하기 위해 개발되어져 왔다. 그러나 최근에는 다성분계 탄성체의 자발적인 마이크로 및 나노미터 단위의 상분리 현상을 다양한 첨단 산업 분야에 응용하고자하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 다성분계 탄성체의 응용 가능성을 구현하기 위해서는 보다 명확한 상분리 현상에 대해 이해하고, 이를 통해 보다 정밀하게 상구조를 제어할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

#### 참 고 문 헌

1. L. H. Sperling, 'Introduction to Physical Polymer Science', John Wiley & Sons Inc., 4<sup>th</sup> Ed., New Jersey (2006).
2. S. L. Rosen, 'Fundamental Principles of Polymeric Materials', John Wiley & Sons Inc., 2<sup>nd</sup> Ed., New York (1993).
3. E. Helfand and Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **9**, 879 (1976).
4. L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
5. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
6. D. U. Ahn and E. Sancaktar, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1950 (2006).
7. D. U. Ahn and E. Sancaktar, *Soft Matter*, **4**, 1454 (2008).
8. D. U. Ahn and E. Sancaktar, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 2169 (2009).
9. K. Kataoka et al., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **47**, 113 (2001).
10. M. L. Adams et al., *J. Pharm. Sci.*, **92**, 1343 (2003).
11. M. Park et al., *Science*, **276**, 1401 (1997).
12. C. Park et al., *Polymer*, **44**, 6725 (2003).
13. M. P. Stoykovich et al., *Science*, **308**, 1442 (2005).
14. R. Ruiz et al., *Science*, **321**, 936 (2008).
15. T. Cai et al., *Macromolecules*, **44**, 4258 (2011).
16. P. Suksawad et al., *Eur. Polym. J.*, **47**, 330 (2011).
17. W. Tai et al., *Biomaterials*, **35**, 7194 (2014).
18. Y. Chen et al., *Nat. Chem.*, **4**, 467 (2012).
19. M. Boeltau et al., *Nature*, **391**, 877 (1998).
20. S. Walheim et al., *Science*, **283**, 520 (1999).
21. D. U. Ahn et al., *Polymer*, **53**, 4187 (2012).
22. M. E. Woods and J. A. Davidson, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 112 (1976).
23. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, 'Polymer-Polymer Miscibility', Academic Press Inc., New York (1979).
24. K. Naskar, 'Dynamically Vulcanized PP/EPDM Thermoplastic Elastomers: Exploring Novel Routes for Crosslinking with Peroxides', Univ. of Twente (2004).