



초분자 네트워크를 이용한 열가역성 가교 탄성체

배종우[†] · 오상택 · 김구니 · 백현종* · 김원호* · 최성신**

한국신발피혁연구소, *부산대학교 화학공학과,
**세종대학교 화학과

접수일(2010년 7월 12일), 수정일(1차: 2010년 7월 19일), 게재확정일(2010년 7월 26일)

Thermo-reversible Crosslinking Elastomer through Supramolecular Networks

Jong woo Bae[†], Sang Taek Oh, Gu Ni Kim, Hyen Jong Baik*,
Wonho Kim*, and Sung-Seen Choi**

Korea Institute of Footwear and Leathers Technology, Danggam-dong, Jin-Gu, Busan, 614-100, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University,

Jangjoen-Dong, Geumjeong-Gu, Busan, 609-735, Korea

**Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received July 12, 2010, Revised July 19, 2010, Accepted July 26, 2010)

요약 : 최근에 기존 고무의 장점인 유연성과 충진체에 의한 다양한 기능성과 열가소성 고무의 장점인 리사이클 및 성형의 용이성을 동시에 갖춘 초분자 네트워크형 열가역성 가교 탄성체가 소개되고 있다. 수소 결합과 이온 클러스터간의 결합력과 같은 열가역성 결합은 1990년부터 소개되었지만, 초분자 네트워크에서 가교 구조의 결합과 절단을 조절할 수 있는 기술이 시도된 것은 최근의 기술적 성과이다. 본 논문에서는 열가소성 탄성체의 용융 특성과 가교 탄성체의 보강 거동을 가지는 열가역성 가교 탄성체의 특징들을 정리하였다.

ABSTRACT : Recently supramolecular network thermo-reversible crosslinking elastomer having flexibility, various functionality, and advantages of thermoplastic elastomer (TPE) such as recycle and easy processibility is introduced. Although thermo-reversible bonds such as hydrogen bond and ionic cluster is recognized as a common technology since 1990, control technology of bonding and dissociation of crosslink in supramolecular network is a recent technology. In this review, characteristics of thermo-reversible crosslinking elastomer having rheological properties of TPE and reinforcing behaviors of thermoset elastomer are summarized.

Keywords : elastomer, thermo-reversible, supramolecular, network, hydrogen bond, ionic cluster, crosslinking elastomer

I. 서 론

고무는 자동차, PDP와 같은 첨단 가전, 조선, 건축자재, 인공 심장과 인공 동맥 등 첨단 의료용 소재 등 우리나라 성장동력 산업의 제품에 필수 소재로 사용되고 있으며, 고유의 탄성력 및 소프트 그립 느낌으로 인하여 사용량이 증가함에도 불구하고 대부분이 재활용되지 못하는 단점을 지니고 있다. 폐고무의 대부분은 재활용되지 못하고 연료로 사용되고 있으며, 일부는 재생고무를 분말화하여 재이용하기는 하지만 극히 소량이 재활용 되고 있는 실정이며 야적 시 많은 공간이 필요할 뿐 아니라 다이옥신 등 이차 오염의 문제점이 많이 발생하고 있다.

이러한 탄성체의 리사이클 용이성을 개선하기 위하여 1970년대 이후로 다양한 열가소성 고무(thermoplastic elastomer; TPE)가 개발되어 사용되고 있으나, 현재까지 열경화성 고무가 가지는 소프트한 감성 품질과 고유의 기계적 물성을 만족시키지는 못하고 있는 실정이다. 1950년대 이후로 다양한 열가소성 탄성체가 출현하였고, 지속적인 물리적, 화학적 특성의 개선에도 불구하고 이러한 특성 차이의 가장 근본적인 원인은 기존의 열가소성 탄성체의 기본 구조인 열가소성을 가지는 하드 세그먼트(플라스틱 특성)와 탄성력을 가지는 소프트 세그먼트(탄성체 특성)의 공중합체로 구성되어 있기 때문이다. Figure 1과 같이 열가소성 탄성체는 기본적으로 플라스틱의 특성을 가져 낮은 스트레인에서 기존의 열경화성 고무와 달리 높은 스트레스 값을 가지고 있으며, 이러한 특성으로 인하여 소프트 감성과 저경도에서 고강도를 실현하기가 어려

[†] 대표저자 E-mail: jwbae@kiflt.re.kr

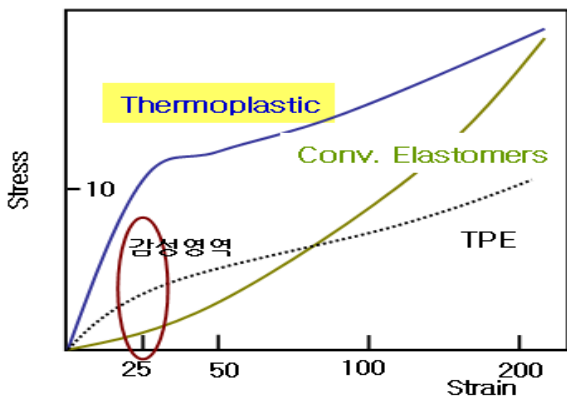


Figure 1. Stress-strain curve of various elastomer.

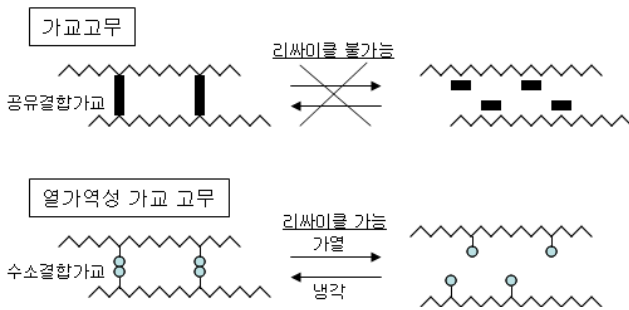


Figure 2. Crosslinking mechanisms of rubber and thermo-reversible crosslinking elastomer.

운 단점을 가지고 있다. 이러한 기존의 열가소성 탄성체가 가지는 특성을 개선하기 위하여 2000년대에 들어와서 일본을 중심으로 초분자 네트워크를 이용한 열가소성 탄성체를 개발하여 왔는데, 탄성체의 일반적인 가교는 화학적인 결합으로 열에 의하여 쉽게 분해되지 않으며 한번 분해되면 다시 복원되지 않는 특징을 가지지만, 이온 결합과 수소 결합으로 가교 결합이 형성된 초분자 네트워크형 탄성체의 경우에는 적절한 외부 자극(열)에 의하여 열가역적인(thermo-reversible) 특징을 부여할 수 있는 특성을 가지고 있다.

본 논문에서는 차기 열가소성 탄성체의 모델로서 가장 유력한 초분자 네트워크형 열가역성 가교 탄성체의 발전방향을 소개함으로써 우리나라의 관련 연구자들이 본 소재에 관심을 가지도록 함과 동시에 본 소재의 개발을 위한 새로운 아이디어를 창출함으로써 선진기술과 경쟁할 수 있는 기술의 창출을 기대하고자 한다.

II. 초분자 네트워크를 이용한 열가역성 가교 탄성체의 개념

초분자란 분자단위를 집합화함으로써 기존의 분자와는 다른 특징을 나타내는 것을 의미하며, 전자 재료 등 많은 여러

가지 물질의 특성 개선을 위하여 많이 적용되어 온 개념이며, 이러한 분자 단위의 집합화한 네트워크를 형성시켜 유사 가교 형태를 갖는 가교 탄성체를 초분자 네트워크를 이용한 열가역성 가교 탄성체라 한다. 유사 가교 특성을 가지는 결합 구조는 크게 수소 결합과 이온 클러스터에 의한 이온간력(ionic interaction)으로 나누며, 수소 결합은 N, O, F 등 전기음성도가 큰 원자와 수소가 결합한 분자가 이웃한 분자의 수소 원자 사이에서 생기는 분자간 인력이고 공유 결합보다는 결합력이 약하지만 열에 의해 결합 구조가 결합-해리될 수 있으며, 이온간력은 수소 결합보다 강력한 결합으로 열에 의한 분자간 유동성 변화로 결합-해리될 수 있는 특징을 가지고 있다.

사실 이러한 수소 결합과 이온클러스터간의 결합력을 이용하여 기존의 물성을 보강하는 기술은 이미 20년전의 보편화된 기술이지만, 초분자 네트워크로 형성된 가교 구조의 결합과 절단을 조절할 수 있는 기술이 시도된 것은 최근의 기술적 성과이기도 하다. 예를 들면 Diels-Alder 반응과 에스테르 형성 반응 등의 가역 반응을 가교 부위에 적용하여 리싸이클성이 우수한 초분자 네트워크 고분자를 실용적으로 만드는 것과 같은 방식을 적용한 것이다. 하나의 수소 결합력은 수십 kJ/mole 이하이지만, 상호보완적인 집합체를 형성하면 매우 강력한 결합력이 발생하는 것으로서 마치 인간의 유전정보를 가진 DNA가 이중 나선 구조로 결합되면 고차구조의 단백질을 형성하는 것과 같은 원리로 볼 수 있다.

III. 초분자 네트워크를 이용한 열가역성 가교 탄성체의 기술동향

온도에 의해 결합과 해리가 일어나는 열가역성 고분자에 대한 연구는 1970년대 중반부터 시작되어 Diels-Alder 반응,^{1,2} 이소시아네이트기와 수산기의 반응,^{3,4} nitroso dimerization 반응,⁵ azalactone기와 페놀의 반응,⁶ 카복실 산과 비닐 에테르기의 반응,⁷ 헤미-에스테르기,^{8,9} 아미드-에스테르기¹⁰ 등을 이용하는 방법이 다양하게 연구되고 있었으며, 최근의 열가역성 고분자에 대한 연구는 온도에 의해 가교결합을 절단하는 것을 가역적으로 할 수 있다면 완전한 리사이클링이 가능한 탄성체를 얻을 수 있다는 기대에서 활발하게 진행되고 있다.¹¹

초분자적 수소 결합 네트워크를 이용한 열가역 고무의 개발은 Yokohama Rubber에서 활발하게 진행되고 있는데 Keisuke Chino는 말레인화 액상 이소프렌 고무에 약 150 종류의 아민, 알코올, 티올 등의 활성 수소 화합물을 가하여 10회의 반복 성형이 가능하면서 황 가교 고무에 필적하는 모듈러스를 갖는 열가역 고무를 발표하였고, 특히 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 측쇄에 도입하여 생성되는 수소결합 가교형 고무(Figure 3)의 SAXS 결과 초분자 수소 결합에 의한 가교점 집합체의 크기가 5.2 nm(Figure 4)임을 보고한 바가 있으며, 이러한 방식으로 제조된 열가역성 가교 탄성체와 기존의 열경화성 가교 탄성체

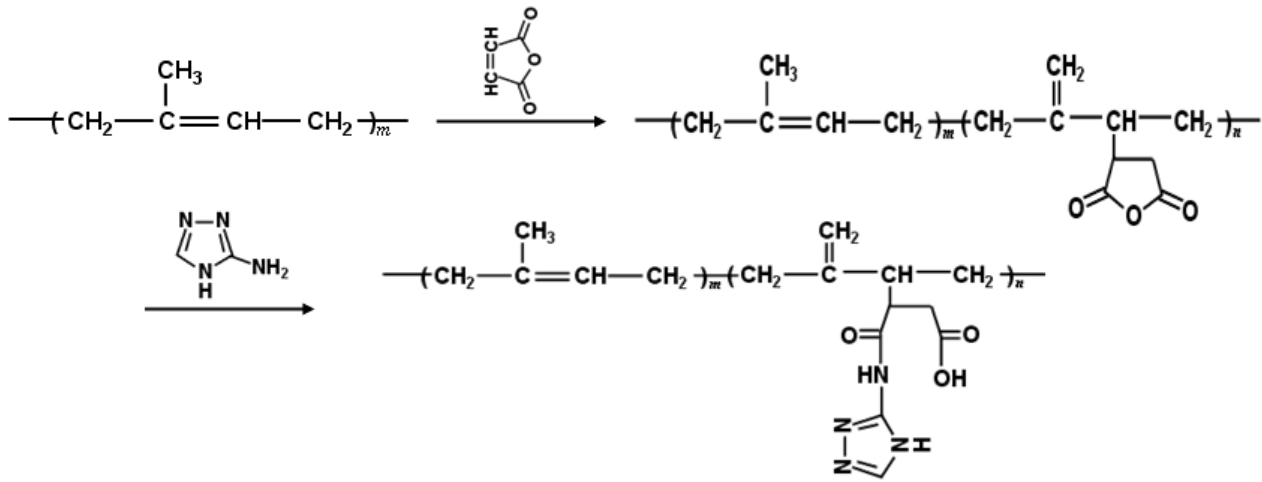


Figure 3. Chemical scheme of Thermo-reversible crosslinking IR.

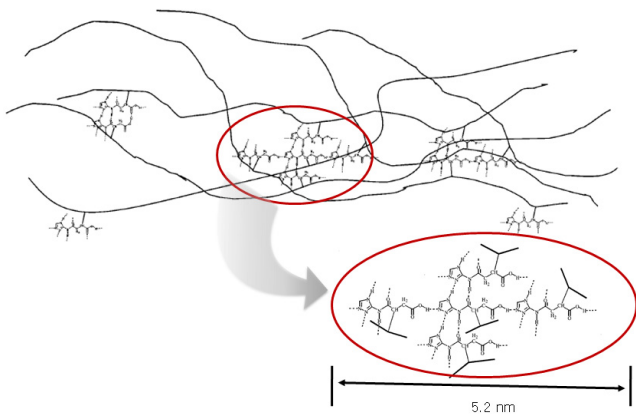


Figure 4. Predict structure of hydrogen bonded thermo-reversible crosslinking elastomer.

간의 물성을 비교한 결과는 Table 1과 같다.¹²

Table 1에 나타난 바와 같이 수소 결합부의 함량이 증가할수록 가교도 증가와 같은 현상인 인장 강도와 모듈러스와 같은 기계적 강도가 우수하며 비록 가교 고무에 비하여 인장강도는 낮게 나타났으나 모듈러스는 가교 고무와 유사한 특성을 보이고 있다. 또한 기존의 열가소성 고무와 다르게 보강제에 의한 뚜렷한 물성의 향상을 보이는 부분은 기존의 열경화성 고무와 유사한 특징으로 가교탄성체만의 주요한 특징을 나타낸다고 할 수 있다.

네덜란드 아이호벤 대학과 DSM사는 말레인화 에틸렌-프로필렌 공중합체를 사용하여 수소 결합과 이온 결합을 통해 가교 결합 특성을 나타내는 탄성체를 합성하였으며, 이들의 연구에 의하면 수소 결합 단독보다는 이온 결합 또는 수소 결합과 이온 결합의 병용(Figure 5)에 의해 특히 영구 압축 줄음률이 개선되었는데 공유 결합에서 얻을 수 있는 정도인 30%의

Table 1. Physical Properties of Thermoset IR and Thermo-reversible Crosslinking IR

Compound No.	1	2	3	4	5
Poly Isoprene rubber(IR)	100	100	-	-	
hydrogenbond type IR (Hydrogen bond part:3.8mol%)	-	-	100	100	
hydrogenbond type IR (Hydrogen bond part:5.1mol%)					100
Carbon Black	30	30	-	30	30
Process oil	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
ZnO	-	5	-	-	-
Stearic acid	-	3	-	-	-
Antioxidant (6PPD)	2	2	2	2	2
Accelerator (TBBS)	-	1	-	-	-
Sulfur	-	2	-	-	-
Physicla properties					
100%M (MPa)	0.24	1.32	0.48	1.64	1.72
300%M (MPa)	0.20	6.1	0.91	4.86	5.61
Tensile strength (MPa)	0.27	30.14	1.51	9.85	15.39
Elongation (%)	572	630	414	519	616
Recyle (10 times)	○	×	○	○	○

영구 압축 줄음률이 가능하며, 수소 결합 내에 결정성 치환기가 있는 경우에 물성이 향상되고, 반복 성형 가공성이 수소 결합 형태에 따라 달라지는 것으로 보고한바가 있다.^{13,14}

Yokohama Rubber사는 2002년부터 Diels-Alder 반응과 수소 결합에 의한 열가역 탄성체의 특허를 출원하였는데 Figure 6으로 대표되는 수소 결합형 관능기를 갖는 탄성체와 DSM사의 amide acid형 탄성체와 유사한 구조인 측쇄에 탄화수소가

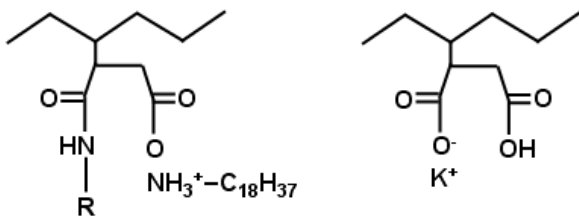


Figure 5. Hydrogen bonding and ionic bonding groups of thermo-reversible crosslinking elastomer.

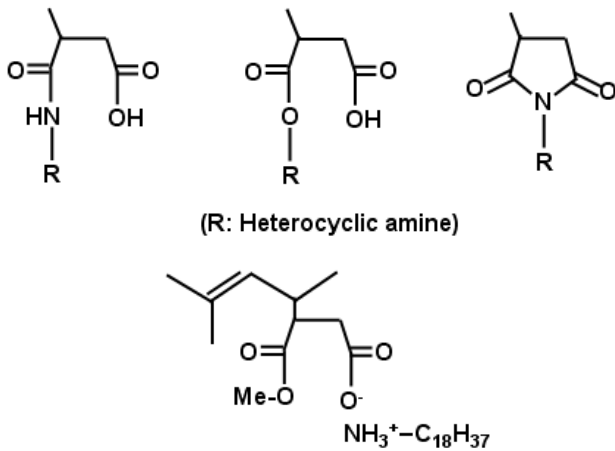


Figure 6. Chemical structure of hydrogen bonding group and onium salt.

를 갖는 onium 염이 있는 탄성체를 합성하였다. 이러한 열가역 탄성체는 주로 액상고무에 적용되었는데 수소 결합과 이온 결합의 형성과 분리가 온도에 따라 가역적으로 진행되고 상대적으로 높은 내열성, 내마모, 다양한 온도 영역에서 적은 $\tan \delta$ 손실률 등의 특성을 나타내어 핫멜트 접착제 및 타이어 용도로 사용될 수 있다고 발표하였다.¹⁵

중국의 Huarony와 Bin은 Br-IIR과 4-아미노우라실을 반응시켜 열가역 가교 부틸고무를 합성하여 4-아미노우라실 기의 수소 결합에 의해 열가역 가교 네트워크가 형성됨을 발표하였다. 이 탄성체는 미가교 Br-IIR에 비해 인장 강도가 3배 증가하였고 TPE와 유사한 가공 특성을 가짐을 발표한 바가 있다.¹⁶

상구조적인 관점에서 대표적인 탄성체의 상 구조와 초분자 네트워크를 이용한 열가역적 가교 탄성체의 상구조를 비교하여 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에 나타난 바와 같이 열가소성 탄성체 구조는 SBS, TPU와 같은 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트 간의 블록공중합체 형태와 고무상과 수지상의 해도 구조(sea and island structure) 형태로 나누어지며, 하드 세그먼트 또는 수지상이 가소성을 부여하고 소프트 세그먼트 또는 고무상이 고무적 탄성을 부여하는 구조이기 때문에 열가소성 탄성체는 고무적 탄성을 부여하는 데 한계가 있다. 그러나 열가역적 가교 탄성체는 열경화성 가교 탄성체와 유사하게 수지

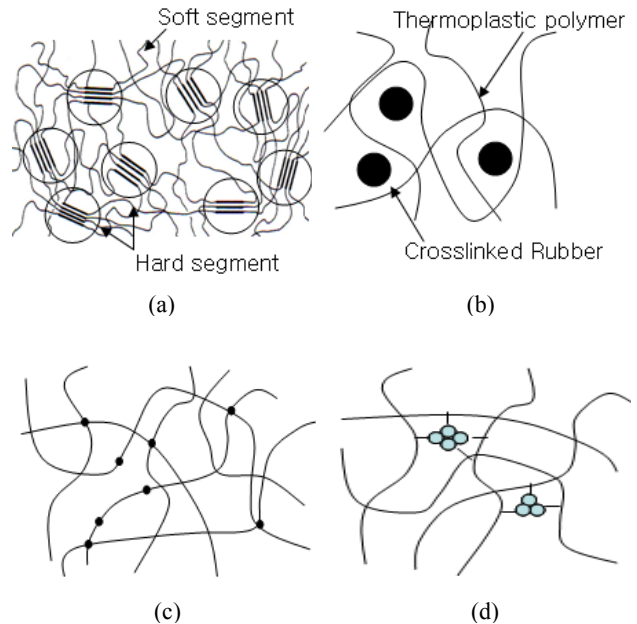


Figure 7. Crosslink and phase structures of typical TPE (a), thermoplastic vulcanizate (TPV) (b), thermoset elastomer (c), and thermo-reversible elastomer (d).

성분이 존재하지 않고 가교 부위가 작은 부분을 차지하기 때문에 유연성이 매우 좋으며, 탄성체에 기능을 부여할 수 있는 다양한 보강제의 효과를 가짐으로서 지속적으로 탄성체에 요구되는 기능성(친환경, 난연, 도전성, 제진성, 내마모성, 원가 절감 등)의 부여가 매우 용이한 장점을 가지고 있다.

IV. 결 론

초분자 네트워크를 이용한 열가역성 가교 결합의 특징들을 정리하여 보면, (1) 가교 고무와 유사한 유연성을 나타냄, (2) 리사이클이 가능, (3) 저온 특성이 타 열가소성 탄성체에 비하여 매우 우수함, (4) 보강제의 적용 폭이 넓어 다양한 기능성 부여가 가능, (5) 다양한 고무에 적용 가능하여 다품종/다양한 특성 발현이 가능한 장점을 가지는 것을 알 수 있었다. 이를 구체적으로 최근에 각광받는 TPV 및 범용 고무와 비교하여 Table 2에 나타내었으며, Table 2를 통하여 본 소재의 기술적 발전에 따라서 고무 및 TPV가 가지는 모든 장점만을 가지는 새로운 열가소성 탄성체로 기존의 고무와 열가소성 탄성체를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

EU 등 열경화성 고무에 대한 nitrosoamine 발생에 의한 가공 공정상의 환경 규제와 리사이클 용이성의 강화로 인해 기존의 열경화성 탄성체의 제약이 증가하는 현실에서 이에 대한 대체 소재로 1970년대부터 활발하게 적용되어 온 열가소성 탄성체가 다양한 분야에서 열경화성 고무를 대체하고는 있으나, 내스크래치성, 고유의 높은 모듈러스에서 오는 감성 품질 저하

Table 2. Characteristics of Various Elastomer

	가교 고무 (EPDM)	TPV (PP/EPDM)	열가역성 EPDM
인장강도	△	○	○
신율	△	○	○
인열강도	○	×	○
유연성	○	×	○
영구압축줄임율	○	△	△
열가소성	×	○	△~○
리싸이클성	×	○	○

와 높은 영구 압축 줄임률로 인하여 열경화성 고무를 대체하지 못하고 있으며 환경과 삶의 질이 증시되는 21세기는 리싸이클성과 고내구성 뿐만 아니라 감성 품질과 기능성 소재 특성이 중요한 이슈로 대두되고 있다.

또한 일본이나 EU 등지에서 수소 결합과 이온 클러스터를 이용한 자기 치유(self healing)성과 자기 조립(self assemble)형 등 탄성체 및 플라스틱 소재에도 스마트 탄성체에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 이러한 형태가 기존의 열경화성 고무와 가장 유사한 형태의 탄성력을 보인다고 보고되고 있다. 본 문에 소개된 수소 결합과 이온 클러스터결합을 기반으로 한 초분자 네트워크형 열가역성 가교탄성체 분야는 기존의 열가소성 탄성체의 단점인 감성 품질과 내스크래치성을 보완하고 리싸이클성의 장점을 극대화하기 위한 전략적인 접근으로 기술개발 효과가 여타 다른 분야보다 훨씬 클 것으로 기대되며, 선진국들의 여러 기관에서 적극적인 투자를 하고 있는 만큼 국내 연구 개발의 시급성도 그 만큼 크다고 할 수 있다.

감사의 글

이 조사연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. Gheneim, C. Perez-Berumen, and A. Gandini, "Diels-Alder Reactions with Novel Polymeric Dienes and Dienophiles: Synthesis of Reversibly Cross-Linked Elastomers", *Macromolecules*, **35**, 7246 (2002).

2. E. Goiti, M. B. Huglin, and J. M. Rego, "Thermal Breakdown by the Retro Diels-Alder Reaction of Crosslinking in Poly[styrene-co-(furfuryl methacrylate)]", *Macromol. Radik. Commun.*, **24**, 692 (2003).
3. D. Joel and A. Hauser, "Thermal Dissociation of Urethanes Studied by FTIR Spectroscopy", *Angew. Makromol. Chem.*, **217**, 191 (1994).
4. T. Hentschel and H. Munstedt, "Kinetics of the molar mass decrease in a Polyurethane melt: a Rheological study", *Polymer*, **42**, 3195 (2001).
5. J. F. Pazos, U.S. patent 3872057 (1975).
6. K. B. Wagener and L. P. Engle, "Thermally Reversible Polymer Linkages. 3. Covalently Cross-linked Poly(azlactone)", *Macromolecules*, **24**, 6809 (1991).
7. D. Augustin, C. Leriche, and P. Poisson, U.S. patent 4617354 (1986).
8. M. Bruch, D. Mäder, F. Bauers, T. Loontjens, and R. Mülhaupt, "Melt Modification of Poly(styrene-co-maleic anhydride) with Alcohols in the Presence of 1,3-oxazolines", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **38**, 1222 (2000).
9. G. H. Hu and J. T. Lindt, "Monoesterification of Styrene-maleic anhydride Copolymers with Alcohols in Ethyl benzene", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **31**, 691 (1993).
10. G. Schmidt-Naake, H. G. Becker, and M. Klak, "Modification of Polymers in the Melt", *Macromol. Symp.*, **163**, 213 (2001).
11. K. Chino, M. Ikawa, and J. Nator, U.S. patent 6746562 (2004).
12. K. Chino, "Development of Thermoreversible Crosslinking rubber using Supramolecular Hydrogen bonding Networks", *Japan rubber society*, **78**, 106 (2005).
13. M. A. J. van der Mee, J. G. P. Goossens, and M. van Duin, "Thermoreversible Crosslinking of Maleated Ethylene/Propylene Rubber Using Ionic Interactions, Hydrogen Bonding and a Combination Thereof", *Rubber Chemistry and Technology*, **81**, 96 (2008).
14. M. A. J. van der Mee, J. G. P. Goossens, and M. van Duin, "Thermoreversible Cross-linking of Maleated ethylene/propylene Copolymers with Diamines and Amino-alcohols", *Polymer*, **49**, 1239 (2008).
15. K. Chino, M. Ikawa, and M. Ashiura, U.S. patent 6512051 (2003).
16. H. Bai and B. Cheng, "Preparation of Thermoreversible Crosslinking Butyl rubber by Reaction of Brominated butyl rubber with 4-amino-uracil", *China Synthetic Rubber Industry*, **31**, 195 (2008).