

형상기억재료용 폴리우레탄과 이의 블렌드에서의 열기계적 및 물리적 성질

우경식, 설경일, 전병철,* 조재환

건국대학교 공과대학 섬유공학과, *수원대학교 공과대학 고분자공학과

Thermomechanical and Physical Properties of Polyurethane and its Polymer Blends as Shape Memory Materials

Kyung-sik Woo, Kyung-il Sul, Byoung-chul Chun*, Jae-whan Cho

Department of Textile Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

*Department of Polymer Engineering, The University of Suwon,

Kyonggi 445-743, Korea

1. 서론

열가소성 polyurethane(PU)은 우수한 탄성 특성을 갖는 유용한 고분자 중의 하나로 섬유나 플라스틱에 널리 사용되고 있다. 이는 고무에 비하여 탄성률이 높고 내마모성이 강하며 용매에 대한 저항성이 좋은 장점을 지니고 있다. PU의 우수한 인장 특성은 이의 분자사슬이 hard segment와 soft segment로 이루어져 있기 때문인데, PU의 물성은 두 segment의 조성비에 따라 크게 달라지며 따라서 그 응용범위도 다양해질 수 있다.

PU의 응용은 PU 단독 또는 다른 고분자와의 블렌드 형태로 사용되는데 tough한 소재의 특성을 개선하는 데 주로 많이 이용되어 왔다. 최근에 들어서는 PU이 형상기억효과를 갖는 것으로 알려져 이에 대한 연구 개발 관심이 점점 커지고 있다[1,2]. 형상기억고분자의 응용은 의류, 구조물, 완구, 의료용, 엔지니어링 분야 등에서 다양하게 이루어질 수 있는데, 의류의 경우에는 섬유 특성상 원래의 의류용 섬유과의 결합 문제, 즉 고분자 소재끼리의 결합 또는 상용성 문제가 존재한다. 다른 고분자와 상용성이 있는 PU 블렌드는 polyvinylchloride나 polycarbonate(PC) 블렌드 등을 제외하고는 비교적 드문 것으로 알려져 있다[3-6]. 본 연구자들은 의류용 및 산업용 형상기억소재를 위한 기초연구로서 PU 및 polyester 소재에 바탕을 둔 연구를 수행하여 오고 있다.

본 연구에서는 elastomer로 사용되어지는 polyether계 PU을 이용하여 이의 열기계적(thermomechanical) 성질을 조사함과 동시에 다른 고분자와의 블렌드 시료에 대한

열기계적 및 물리적 성질을 고찰하고자 한다.

2. 실험

시료는 polyether계 PU을 사용하였으며 블렌드 시료를 위하여 polyacrylonitrile (PAN) 및 polycarbonate(PC)을 사용하였으며, 블렌드에 대한 공통용매로는 dimethyl formamide(DMF)를 사용하였다. 블렌드 시료의 제조는 두 가지 고분자의 무게비를 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100으로 변화시켜 가면서 DMF에 균일하게 녹인 후 solvent-casting 방법으로 필름을 만들었다. 만들어진 필름은 50 °C에서 진공오븐을 이용하여 용매를 완전히 제거하였다.

필름의 구조분석은 FT-IR spectroscopy와 X-ray 회절장치를 이용하여 행하였으며, 역학적 성질의 측정은 인장시험기(Lloyd LR 50K)를 이용하였다. 시료의 열분석은 DSC(TA 2010)를 이용하여 10 °C/min의 승온속도로 -80°C~300°C 사이에서 행하였다. 점탄성 측정은 DMA를 이용하여 행하였다. 시료의 열기계적 성질은 승온/강온 chamber가 부착된 인장시험기를 이용하여 다음과 같이 네가지 조건에서 연속적인 시험을 행함으로써 측정하였다: ① 온도 T_2 에서의 정속인장, ② 일정 변형률($=\epsilon_m$)를 유지한 상태에서의 온도 T_2 로의 급냉, ③ 하중의 제거, ④ 일정한 속도로 승온. 여기서 T_1 과 T_2 는 각각 PU의 유리전이온도 이상과 이하의 임의의 온도를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

PU의 열기계적 특성을 고찰하기 전에 PU 블렌드의 상용성의 정도를 알아보기 위하여 DMA, X-선회절, FT-IR, DSC 열분석 측정을 행하였다. DMA 측정에 의하면 PU/PAN 블렌드의 유리전이온도는 순수한 PU와 PAN의 유리전이온도 근처에서 각각 나타나 투명한 시료임에도 불구하고 적어도 무정형 부분에서는 어느 정도 상분리가 일어나고 있는 것 같았다. 그러나, X-선회절 측정 결과에 따르면, 블렌드 시료의 경우 $2\theta=21^\circ$ 근처에서 나타나던 PU의 회절피크가 PAN이 60%이상 함유된 경우에는 거의 사라졌으며, $2\theta=18^\circ$ 근처에서 나타나던 PU 회절피크도 PAN이 80% 이상 함유된 경우에는 거의 사라졌다.

Figure 1은 온도를 달리하면서 측정한 PU 필름의 응력-변형률 곡선으로부터 구한 인장 탄성계수를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 탄성계수는 측정한 온도 범위에 따라 크게 달라지는데, PU의 유리전이온도(T_g)보다 낮은 온도 범위에서는 큰 탄성계수를 가지나 T_g 보다 높은 온도 범위에서는 상대적으로 아주 낮은 탄성계수를 갖는다. 이를 바탕으로 하여 PU의 열기계적 성질을 측정한 결과, Figure 2와 같은 응력-변형률 관계를 얻었다. PU의 T_g 보다 훨씬 높은 온도인 20 °C에서 시료를 10%까지 인장한 후 T_g 이하로 급냉하고 하중을 제거하면 약 81%의 형상고정효과가 얻어짐을 알았다. 또한 이를 다시 20 °C까지 일정한 속도로 승온시키면 원래 길이의 97%까지 형상이 회복되었다. 결과적으로, PU는 아주 높은 형상회복효과를 나타내었으며 이에 따른 응력

-변형률-온도 곡선은 전형적인 형상기억재료의 특성과 잘 일치하였다.

시료의 열기계적 성질을 이론적으로 해석하기 위하여 역학적인 점탄성 모델을 도입하였다. 일반적으로 점탄성 모델로는 두 개의 스프링과 한 개의 dashpot로 이루어진 표준 선형고체모델이 많이 이용되고 있으나, 형상기억효과를 설명하는 데에는 분자마찰에 따른 slip 효과를 함께 고려한 4 요소모델이 효과적인 것으로 보고되었다[7]. 따라서 본 연구에서는 Figure 3에서와 같은 4 요소 점탄성 모델을 이용하여 PU에 대한 열기계적 성질을 해석하였다. 이 모델에 의한 응력-변형률 관계의 조성방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$d\varepsilon/dt = (d\sigma/dt)/(E_1+E_2) + \sigma/[(E_1+E_2)\lambda] - E_1(\varepsilon - \varepsilon_s)/[(E_1+E_2)\lambda] + \alpha \Delta T \quad (1)$$

여기서 σ 와 ε 는 각각 응력과 변형률을 나타내며, t 는 시간을 나타낸다. E_1 과 E_2 는 스프링의 탄성계수를 나타내며, λ 는 응력완화시간을 나타낸다. 또한 ε_s 는 내부마찰에 의한 미끄러짐 변형률을 나타내고, α 와 ΔT 는 각각 열팽창계수와 온도변화를 나타낸다.

(1)식에서 점도(η)가 WLF식에 따른다고 가정하면 변형률과 온도와의 관계는 (2)식으로 표현할 수 있다.

$$\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_s \exp[-E_1E_2/E\beta \eta_g \int \exp(C_1(T-T_g))/(C_2+T-T_g)dT] \quad (2)$$

여기서 E 는 E_1+E_2 를 나타내며, β 는 승온속도(= dT/dt)를 의미한다. (2)식을 이용하면 PU의 열기계적 특성과 이에 관련된 parameter의 영향을 알 수 있다.

참고문헌

1. R. F. Gordon, *Mat. Tech.*, **8**, 254 (1993).
2. T. Takahashi, N. Hayashi, and S. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1061 (1996).
3. W. Wu, X. L. Luo, and D. Z. Ma, *European Polymer Journal*, **35**, 985 (1999).
4. H. A. Al-Salah and A. S. Mahasneh, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A36(9)**, 1307 (1999).
5. L. Zhang and Q. Zhou, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2651 (1997).
6. L. Fambri and A. Penati, *Polymer*, **4**, 835 (1997).
7. H. Tobushi, T. Hashimoto, S. Hayashi, and E. Yamada, *J. Intell. Mater. Syst. Struc.*, **8**, 711 (1997).

우경식, 설경일, 전병철, 조재환

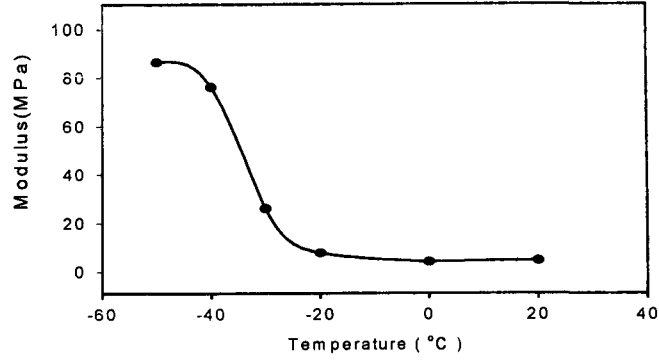


Figure 1. Relationship between elastic modulus and temperature of PU film.

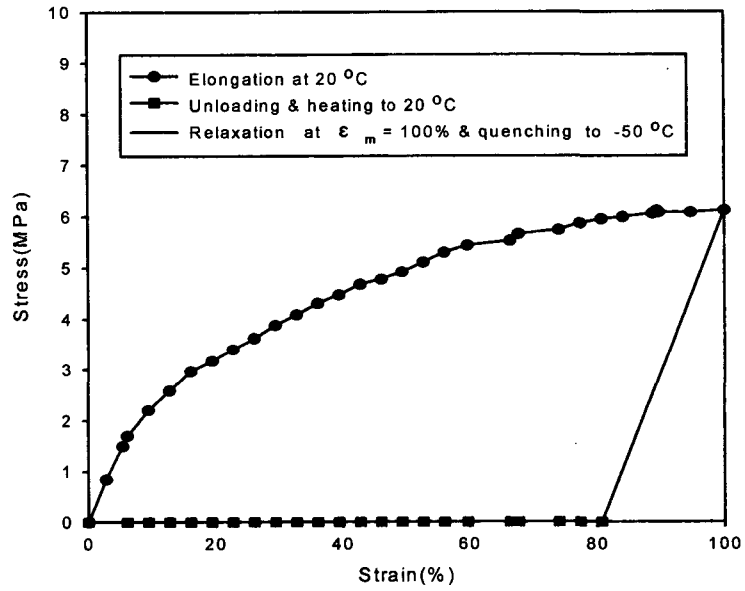


Figure 2. Relationship between stress and strain in the thermomechanical test

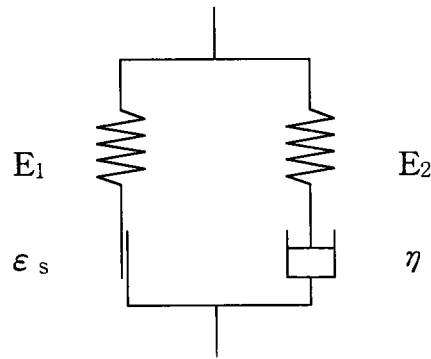


Figure 3. Four-element mechanical model.