

ORIGINAL ARTICLE

2단계 경화형 형상기억 폴리우레탄의 합성 및 분석

노건호 · 이승재 · 배성국¹⁾ · 장성호²⁾ · 이원기*

부경대학교 고분자공학과, ¹⁾한국신발피혁연구원, ²⁾부산대학교 바이오환경에너지학과

Synthesis and Characteristics of 2 Step-curable Shape Memory Polyurethane

Geon Ho Noh, Seungjae Lee, Seong-Guk Bae¹⁾, Seong-Ho Jang²⁾, Won-Ki Lee*

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

¹⁾Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

²⁾Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Miryang 50463, Korea

Abstract

Shape memory materials are widely used in high-tech industries. Although shape memory polymers have been developed, they have a disadvantage, only unidirectional resilience. Shape memory polymers with bi-directional recovery resilience have been actively studied. In this study, a bidirectional shape memory polyurethane was synthesized using poly(ϵ -caprolactone) diol, methylene dicyclohexyl diisocyanate, and hydroxyethyl acrylate. The first physical curing occurred between hard segments and hydrogen bondings when the solution was dried. The second curing in acrylate groups was performed by UV exposure. A degree of curing was analyzed by infrared spectroscopy. The shape memory properties of 2 step-cured polyurethanes were investigated as a function of UV curing time.

Key words : Shape memory polymer, Polyurethane, Resilience, UV curing

1. 서론

형상기억물질이란, 일정한 형태의 물질을 변형하였을 때, 열이나 빛 혹은 그 외의 자극을 가했을 때 외력의 작용 없이 물질 내부의 힘에 의해 다시 본래의 형태로 돌아오는 물질을 말한다. 가장 흔히 떠올릴 수 있는 형상기억 물질은 ‘니티놀’이라고 불리는 형상기억합금(Shape Memory Alloy, SMA)이다 (Fremont, 1996). SMA는 다른 형상기억물질에 비해 빠른 형상회복능력과 양방향

형상기억능력 등의 장점을 가지고 있어 현재까지 가장 흔히 사용되고 있는 형상기억물질이다. 하지만 한정된 변형 회복능력과 제조원가가 비교적 비싸며 금속이 가지는 높은 경도와 강도 때문에 응용분야가 제한적이라는 단점이 있다. 또한 반응하는 자극이 거의 열에 한정되어 있다. 반면, 형상기억고분자(Shape Memory Polymer, SMP)는 열(Lendlein et al., 2005) 이외에 빛이나 수분(Yang et al., 2006), pH, 전자기장 등 다양한 자극에 반응할 수 있으며, 제조원가가 비교적 저렴하여 연구가

Received 16 July, 2018; Revised 10 September, 2018;

Accepted 12 September, 2018

*Corresponding author: Won-Ki Lee, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea
Phone : +82-51-629-6451
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

활발히 진행되고 있다(Hu et al., 2007). 또한, 고분자는 연성을 가지며 종류에 따라 생체안정성이라는 장점을 가지기 때문에 외과수술용 의료장치나 인공장기 혹은 인공 근육 등의 소재로 활용될 수 있다(Leng et al., 2010). SMP의 원리는 대다수의 고분자가 유리전이온도(glass transition temperature, T_g) 이상에서 유동성을 가지며 다시 처음의 모양을 가지려고 하는 엔트로피적 탄성력을 기반으로 하며, 그 외에도 외부 자극에 의해 경직도가 감소될 수 있는 분리된 구조를 이루어야 한다(Kleinhas et al., 1986). 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 연질세그먼트와 경질세그먼트의 미세상분리 구조를 이뤄진 대표적인 고분자로 형상기억능력이 발현되기 쉬울 뿐 아니라, 각각의 세그먼트의 단위를 바꾸기 용이하여 폭넓은 물성 범위를 가지므로 본 연구에서 사용되었다. 하지만 이런 작용원리로 인해 SMP는 외력의 작용 없이 반복해서 사용하는 것이 불가능한 단일방향의 형상기억능력을 가지고 있다고 알려져 있다. 하지만 최근 다양한 연구결과로부터 기존 SMP의 작용원리를 이용하여 양방향성의 형상기억능력을 가진 SMP를 제조하는 것이 가능해졌다(Miaudet et al., 2007). 양방향성 형상기억이 가능하게 한 방법은 poly(ϵ -caprolactone) (PCL)과 같은 반결정성 고분자 네트워크를 이용하는 것이다(Ping et al., 2005). 반결정성 네트워크가 용융되어 연신 변형된 후 다시 냉각될 때, 내부 응력을 유도하는 배향 결정화에 의해 고분자사슬이 곧게 뻗으며 신장을 하게 된다(Meng et al., 2015). 즉 냉각될 때, 길이가 길어지는 것이며, 반대로 가열할 때는 일반적인 고분자 사슬의 엔트로피적 탄성력에 의해 길이가 수축하게 된다(Huang et al., 2002). 다만 냉각 시 신장하는 과정에서 일정한 방향으로 배향되어야 그 효과가 크기 때문에 두 번째 기억상을 고정할 수 있도록 약간의 하중 혹은 신장의 방향을 제한할 수 있는 두 번째 가교가 필요하다(Zotzmann et al., 2010).

본 연구에서는 형상기억능력의 향상을 위해 2단계 가교 구조, 물리적 가교와 화학적 가교를 형성할 수 있는 폴리우레탄고분자를 설계하였다. 먼저 그룹간의 물리적 가교인 수소결합을 형성할 수 있도록 설계하였고 말단에 아크릴 그룹을 도입하여 용제없는 환경 친화적인 UV경화(Singh et al., 2010)가 가능하도록 고분자 구조를 설계하여 합성하였다. 얻어진 고분자를 UV경화 정도에 따른 형상기억능력의 변화를 측정하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험재료

폴리우레탄을 합성하기 위해 폴리올로 poly(ϵ -caprolactone) diol (PCLD, MW = 1,000)을 90°C에서 감압-탈포하여 사용하였고, 디이소시아네이트로 4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H12MDI), 쇠연장제로 ethylene diamine (EDA)을 사용하였다. 반응 촉매제로 dibutyltin dilaurate (DBTDL)을 사용하였다. 2차 경화를 위한 아크릴레이트기의 도입을 위해 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA)를 캐핑제(capping agents)로 사용하였으며, 개시제로 methyl benzoylformate (MBF)를 사용하였다. 반응열 제어와 점도를 낮추기 위한 목적으로 N,N-dimethylformamide (DMF)를 용매로 사용하였다.

2.2. SMPU의 합성

PCLD mole : H₁₂MDI mole : EDA mole : HEA mole = 1 : 1.5 : 0.25 : 0.5의 비율로 혼합하여 합성을 진행하였다. 합성은 PCLD과 H₁₂MDI, 촉매로 DBTDL을 0.2 g 첨가하고 70°C, 질소 분위기 하에서 약 4시간 동안 반응하여 PU prepolymer를 합성하였고, 40°C로 온도를 낮춘 뒤 반응성이 좋은 EDA를 첨가하여 2시간 동안 쇠연장 반응을 진행하였고, 마지막으로 HEA를 첨가하여 capping 하는 3단계 반응을 통해 shape memory PU (SMPU)를 합성하였다(Fig. 1).

2.3 SMPU 필름의 제조

합성 원료 후, 광개시제인 MBF를 전체 고분자 중량대비 5 wt% 만큼 첨가하고 교반하여 고분자 용액을 만든 후, 테프론 몰드에 넣고 60°C 진공오븐에서 약 4일 감압 건조하여 SMPU 필름을 제조하였다. 필름형성 중, 용매가 증발하면 폴리우레탄 사슬 중에서도 하드세그먼트간의 강한 수소결합과 반데르발스 힘에 의한 물리적 가교(1차)가 일어난다.

2.4 SMPU 필름의 2차 경화

SMPU 필름을 4배로 연신하여 고정된 후, UV경화기(LZ-U101, Lichtzen)로 500 mW/cm² (UVA 파장 기준) 광량으로 3시간 동안 공기 중에서 경화하였다. 단, 일부는 연신 전 후에 따라 경화시간을 배분하였다.

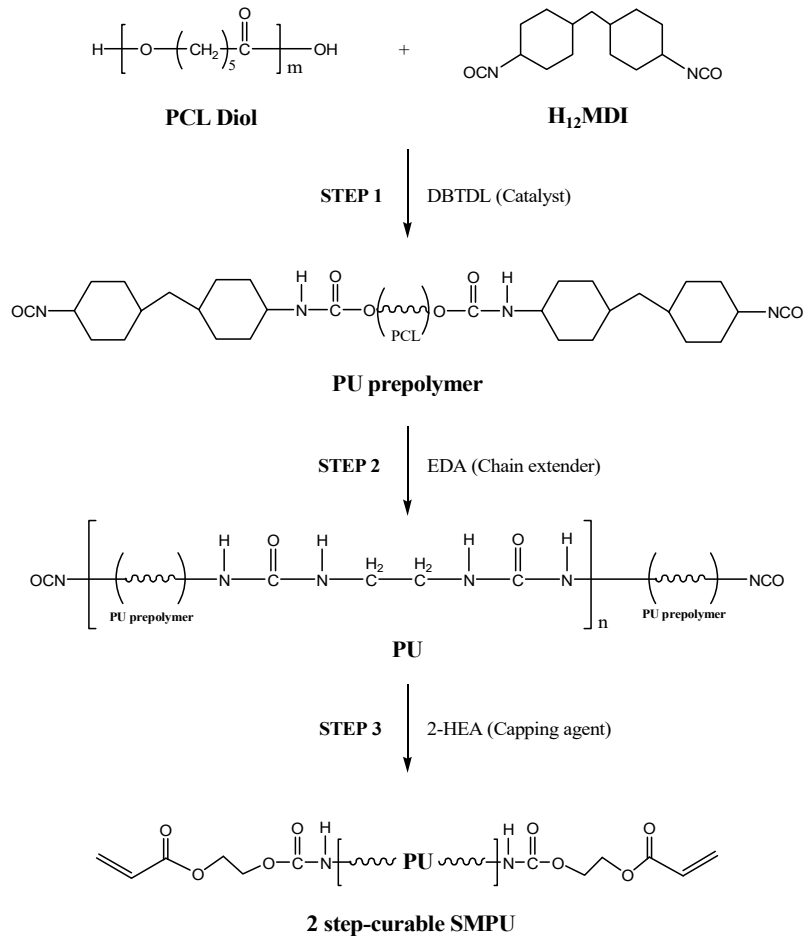


Fig. 1. Synthetic mechanism of curable SMPU.

2.5. 분석

필름의 합성과정 및 경화과정을 확인하기 위하여 각 각 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, NICOLET iS10)의 Transmittance와 ATR mode를 이용하여 분석하였다. 형상기억능력을 측정하기 위하여 필름은 0.4 ~ 0.5 mm 두께, 폭 5.0 mm, 길이 30.0 mm의 시편으로 제작하여 시편의 양 끝을 잡아 늘려 길이를 4배 연신한 이후, 테스트기에 고정시켰다. UV를 통하여 이후 2차 경화를 진행한 뒤, 아래쪽 고정을 제거하고 15 g의 하중을 걸어 둔 상태로 바로 오븐에 넣어 온도를 60 ~ 100 °C로 조절하여 길이변화를 측정하였다.

3. 결과

3.1. 합성

합성과정은 IR 측정을 통하여 2260 cm⁻¹에 나타나는 이소시아네이트 (NCO) 피크의 크기 변화를 이용하여 각 단계의 반응 종결 여부를 판단하였다. 합성의 각 단계에서 넣는 반응 시약들(PCLD, EDA, HEA)의 관능기들은 모두 NCO기와 반응을 하기 때문에 각 합성단계에서 NCO 피크의 강도 변화는 반응성을 나타내며 각 반응단계별로 측정된 IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 공기 및 수분 등과 부반응을 통해 계속하여 이소시아네이트기를 소모하기 때문에 크기변화가 크게 줄었다고 하여도 방치 시 NCO 피크는 지속적으로 서서히 줄어들게 된다. 따라서

종결확인과 동시에 다음 단계를 진행하였다. Fig. 3은 step 3에서의 NCO 피크 변화를 2시간 간격으로 측정하는 것이다. Step 3에서 이소시아네이트기는 2-HEA의 hydroxy와 반응하여 반응시간 증가와 더불어 감소하다가 10시간 후에는 모두 소모되어 NCO 피크가 사라지는 것을 알 수 있다. 다만, 이전의 steps 1 및 2와 달리, 남아 있는 반응기의 전체 농도가 확연히 줄어들었고, HEA의 반응성이 낮기 때문에 그 변화는 매우 느리게 나타났다.

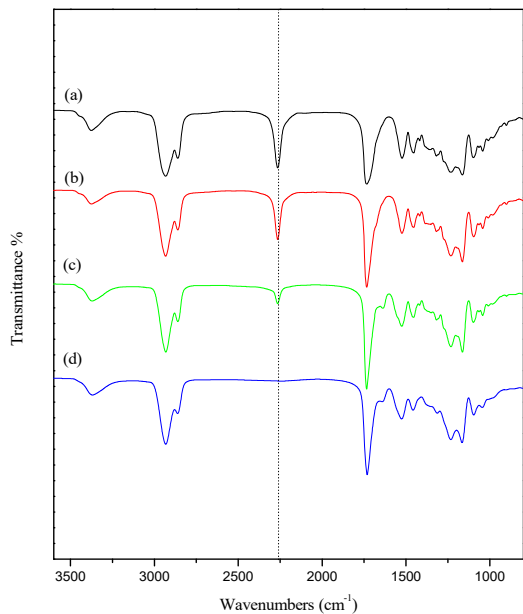


Fig. 2. IR spectra of (a) after mixing of PCLD and H₁₂MDI, (b) after step 1, (c) after step 2, and (d) after step 3.

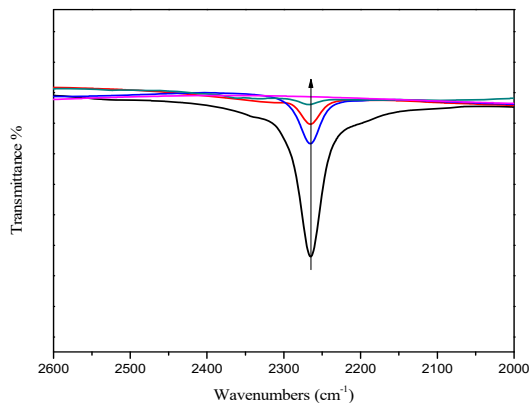


Fig. 3. NCO peaks every 2 hours in synthesis step 3.

3.2. 2차 경화

1620 cm⁻¹에 나타나는 아크릴레이트기 피크의 크기 변화를 이용하여 경화여부를 판단하였다. 810 cm⁻¹에도 아크릴레이트기 피크가 있으나 농도가 너무 낮아 피크의 강도는 비교하기 어려울 정도로 작게 나오므로 1620 cm⁻¹ 피크를 이용하였다. 아크릴레이트 피크의 크기를 비교하기 위하여 경화 전 후 변화가 없는 C=O 피크를 기준으로 하였으며, 그 결과 Fig. 4에서 광경화 시간에 따라 아크릴레이트기 피크가 감소하는 것을 볼 수 있다. 하지만 광경화시간이 3시간 이상 지속되어도 피크 강도는 일정 크기 이하로 감소하지 않았다. 이러한 현상은 경화 시간에 따라 필름 내부 아크릴레이트 반응기의 농도가 줄어들고, 경화도가 상승하여 반응기의 유통성이 줄어들기 때문에 경화하기 어려워진 것으로 판단된다.

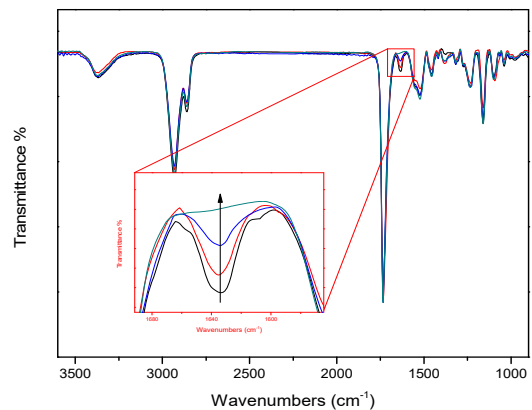


Fig. 4. The change in acrylate peaks of curable SMPU with different UV exposure times.

3.3. 형상기억능력

2차 경화가 완료된 SMPU는 온도가 상승할 때 길이가 줄어들고, 천천히 냉각할 때 길이가 증가하는 경향을 보였다. 또한 2차 연신 전·후의 경화시간 배분에 따라 경향성이 나타난다. 형상기억능력은 고정능력과 회복능력으로 구분하였으며, 회복능력은 연신하여 고정하고 광경화한 이후, 고정을 제거하였을 때의 길이를 기준으로 하며, 1차 기억상로의 회복인 수축회복능력과 2차 기억상로의 회복인 연신회복능력으로 구분하였다. 고정능력은 연신 후 고정을 제거하였을 때 나타난 변화, 즉 2차 기억상에 대한 고정정도를 나타내었다. 연신 전 0분, 30분, 60분 경화 후, 연신하여 3시간 중 나머지 시간을 경화한

샘플의 고정능력과 회복 능력을 각각 Table 1과 Fig. 5에 나타내었다. Shape fixing ability(%)는 고정제거 후 길이/고정제거 전 길이*100로 계산하였다.

Table 1. Shape fixing ability as a function of curing time

Curing time before stretching	0 min	30 min	60 min
Shape fixing ability	95.83 %	94.17 %	91.67 %

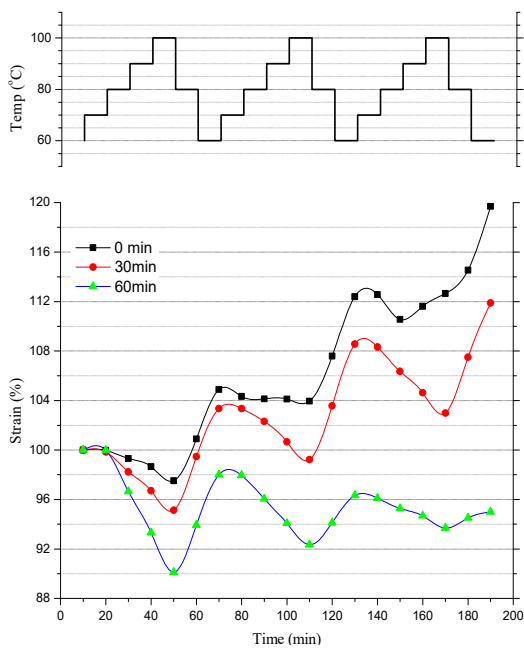


Fig. 5. Shape memory effect of SMPU according to UV-curing time before stretching.

합성한 SMPU는 온도변화에 따라 연신과 회복을 반복하는 것을 확인하였다. 하지만 연신 전 경화시간을 적게 배분할수록 수축회복능력보다 하중에 의한 영향이 커 길이가 점차 길어지는 것이 확인되었으며, 반대로 연신 전 경화시간을 많이 배분할수록 회복능력이 초기에 좋으나, 점차 감소하는 경향이 나타난다. 이러한 결과는 각 기억상을 유지하는 가교의 비율이 경화시간 배분에 따라 바뀌기 때문이다. 결과적으로, 고상에서의 느린 광경화 속도를 통해 경화시간을 배분하여 이용할 수 있었으며, 이를 이용하여 동일하게 합성한 고분자라도 고정능력과 회복능력의 성능을 조절할 수 있었다. 다만, 연신 전 90

분 이상 경화하여 연신한 샘플은 연신 과정에서 모두 파단이 일어났으며 가교도 증가에 의해 신율이 감소와 강직성의 증가 때문으로 보여진다.

4. 결론

본 연구에서는 반결정성 고분자인 PCLD를 이용하고 PU를 합성하고, UV 경화를 통해 2차 가교를 형성함으로써 양방향성 회복능력을 가진 Multi-shape memory PU를 합성하고 경화 과정이 SMPU의 형상기억능력에 미치는 영향을 고찰하였다. FT-IR 분석 결과 PU의 합성 여부를 판단하였고, 또한 아크릴레이트기의 크기 변화를 관찰하여, UV경화가 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다. 경화진행 결과, 고상에서 2차 경화를 진행하게 되어, 사슬의 유동성이 떨어지기 때문에 가교의 형성시간이 오래 걸리며, 이를 이용하여 2차 가교의 형성시기와 위치를 선택적으로 사용할 수 있는 것으로 확인되었다. 따라서 2차 가교의 형성시기를 선택적으로 활용하여 시간을 분배하였고 이를 통해 나타난 SMPU의 형상기억능력은 고정능력 및 회복능력에서 각각의 경화성을 나타낸다. 연신 이전, 경화시간이 짧을수록, 연신 후인 두 번째 기억상에서 가교도가 더 높기 때문에, 연신 고정을 제거한 후 변화 정도를 나타낸 고정능력이 높게 나타났으며, 반대로 첫 번째 기억상에 대한 가교도가 상대적으로 낮기 때문에 하중에 의한 영향이 크게 나타나 점차 시편이 길어지는 것이 확인 되었다. 실험결과를 통해 기존의 단방향성 회복능력을 가진 SMPU의 개선방향을 확인하였으며, 양방향성 회복능력을 가진 기존 SMP보다 더욱 간단한 배합으로 합성할 수 있음을 확인하였다. 이를 통해 현재 SMA만이 활용되는 로봇이나 인공관절 등의 다양한 산업분야를 고분자로 대체할 수 있는 초석이 될 것으로 판단되며, 또한 고상에서의 UV경화를 시간에 따라 선택적으로 활용하는 것은 SMP 뿐 아니라 UV경화시스템을 활용하는 다양한 소재의 산업에 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 한국연구재단(NRF-2017R1D1A1B 0303 2434)와 2018년도 Brain Busan 21+사업의 지원을 받아 연구되었습니다.

REFERENCES

- Fremont, M., 1996, Shape memory alloy. In Shape memory alloys, Springer, Vienna, 1-68.
- Huang, Y. P., Xu, X., Luo, X. L., Ma, D. Z., 2002, Molecular weight dependence of the melting behavior of poly(ϵ -caprolactone), 20, 45-51.
- Hu, J. L., 2007, Shape memory polymers and textiles. Introduction, CRC Press LLC, 1-12.
- Kleinhans, G., Heidenhain, F., 1986, Actively moving polymers, 76, 1069-1073.
- Lendlein, A., Jiang, H. Y., Junger, O., Langer, R., 2005, Lightinduced shape-memory polymers, Nature (London), 434, 879-882.
- Leng, J. S., Du, S. Y., 2010, Shape memory polymer and multifunctional composite. In: Jiang, H. Y., Schmidt, A., The structural variety of shape memory polymers, CRC Press LLC, 21-64.
- Meng, Y., Jiang, J., Anthamatten, M., 2015, Shape actuation via internal stress-induced crystallization of dual-cure networks, ACS Macro Letters, 4, 115-118.
- Miaudet, P., Derre, A., Maugey, M., Zakri, C., Piccione, P. M., Inoubli, R., et al., 2007, Shape and temperature memory of nanocomposites with broadened glass transition, Science, 318, 1294-1296.
- Ping, P., Wang, W., Chen, X., Jing, X., 2005, Poly (ϵ -caprolactone) polyurethane and its shape-memory property, Biomacromolecules, 6, 587-592.
- Singh, N. K., Lesser, A. J., 2010, Mechanical and thermo mechanical studies of double networks based on thermoplastic elastomers, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 48, 778-789.
- Yang, B., Huang, W. M., Li, C., Li, L., 2006, Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer, Polymer, 47, 1348-1356.
- Zotzmann, J., Behl, M., Hofmann, D., Lendlein, A., 2010, Reversible Triple Shape Effect of Polymer Networks Containing Polypentadecalactone-and Poly (ϵ -caprolactone)-Segments, Adv. Mater., 22, 3424-3429.