폴리디메틸실록산 성분을 포함하는 폴리우레탄의 합성과 이들의 열적 및 형상기억 특성

라상희 · 김영호†

숭실대학교 유기신소재·파이버공학과 (2014년 2월 7일 접수, 2014년 3월 10일 수정, 2014년 3월 29일 채택)

Synthesis of Polyurethanes Containing Poly(dimethyl siloxane) and Their Thermal and Shape Memory Properties

Sang Hee Ra and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea (Received February 7, 2014; Revised March 10, 2014; Accepted March 29, 2014)

초록: 폴리(디메틸 실록산)(PDMS) 성분을 포함하는 폴리우레탄(PU-Si)을 합성하고 이들의 열적 특성과 형상기억 특성을 분석하였다. 이를 위하여 메틸렌디페닐 디이소시아네이트와 1,4-부탄디올을 하드세그먼트(HS) 성분으로 하 고, 소프트세그먼트(SS) 성분으로 PDMS 디올과 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)(PTMEG) 혼합폴리올을 사용하 여 HS 함량이 각각 23%와 32%이면서 PDMS 함량이 다른 PU-Si를 용액중합법으로 합성하였다. HS 함량이 23% 인 PU-Si의 경우 PDMS 함량 증가에 따라 SS의 냉결정화온도(T_{cc})와 용융결정화온도는 증가하였으나 용융온도(T_{m}) 에는 변화가 없었다. HS 함량이 32%인 시료들의 경우 PTMEG의 T_{m} 이 HS 함량 23%인 시료들보다 약간 높은 온 도에서 나타났으며 T_{cc} 는 관찰되지 않았다. PDMS 성분이 포함된 PU-Si 필름들은 PU에 비해 형태고정성은 약간 좋 지 않지만 형상기억 효과는 더 우수하였다.

Abstract: Polyurethanes containing poly(dimethyl siloxane) (PDMS) unit, PU-Si, were synthesized and their thermal and shape memory properties were investigated. Various amounts of PDMS units were incorporated via a solution polymerization method using mixed diols of poly(tetramethylene ether glycol) (PTMEG) and PDMS-diol as the soft segment (SS) and methylene diphenyl diisocyanate and 1,4-butanediol as the hard segment (HS). Two series of PU-Si samples with an HS content of 23% or 32% were prepared and analyzed. For PU-Si with an HS content of 23%, both the cold crystallization temperature (T_{cc}) and melt crystallization temperature of the SS domain moved higher temperature with increasing PDMS content, while the melting temperature (T_m) of the SS domain remained unaffected. The increase in HS content from 23% to 32% resulted in the increased T_m and disappearance of T_{cc} . The shape recovery of PU-Si flim with an HS content of 32% increased while its shape retention decreased as PDMS content increased.

Keywords: shape memory polyurethane, poly(dimethyl siloxane), thermal property, shape retention, shape recovery.

서 론

하드 세그먼트(HS)와 소프트 세그먼트(SS)로 구성된 형상 기억 폴리우레탄(shape memory polyurethane, SMPU)은 넓 은 형상회복 온도 범위(-30~70 °C), 우수한 형상회복률 및 가 공성, 생체적합성 등의 우수한 성질이 있어 많은 연구가 진 행되고 있다.¹⁻³ 폴리우레탄에서 하드 도메인은 주로 상온보 다 높은 유리전이온도(*T*_g)를 가져 유리와 같은 성질을 나타 내고, 세그먼트간의 결정 형성이나 수소결합, 반테르 발스 힘 등으로 인하여 물리적 가교점을 형성하여 폴리우레탄에 인장 강도, 인열강도 성질을 부여하는 역할을 한다. 반면, 소프트 도메인은 상온보다 낮은 Tg를 가져 고무와 같은 성질을 나타 내어 탄성체가 나타내야 할 중요한 성질을 나타낸다.

미세 상분리된 구조의 PU가 변형되면 고무상의 SS는 응력 방향으로 펼쳐진 사슬형태로 배향하면서 변형이 일어나는 반 면, 유리상태의 하드 도메인의 구조변화는 거의 일어나지 않 는다. 외부 변형력이 제거되면 PU는 원래의 상태로 회복하 는데, 이러한 형상기억 효과는 펼쳐진 사슬형태의 SS가 엔트 로피 효과에 의해 다시 랜덤 상태로 회복하려는 힘이 작용하 기 때문에 나타난다. 따라서 용도에 맞는 구조와 물성을 갖 는 SMPU를 설계하기 위해서는 HS와 SS의 구조를 적절히 조절하여야 한다. 즉, PU 중합에 사용되는 디이소시아네이트 의 구조, SS와 HS의 몰비 및 고분자의 중합공정에 의해 영

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: ssyhkim@ssu.ac.kr

향을 받는다.4

한편, 폴리(디메텔 실록산)(PDMS)은 주사슬의 Si-O 결합 으로 인하여 매우 낮은 Tg를 나타낼 뿐 아니라 내열성, 전단 안정성, 높은 유연성과 기체 투과성, 생체 적합성 등 우수한 특성을 나타낸다.⁵⁻⁷ 따라서 PDMS가 포함된 세그먼트 공중 합체, 블록 공중합체 및 이들 공중합체와 단일 고분자와의 블 렌드 등 PDMS가 포함된 다성분계 고분자에 관한 연구들이 활발히 이루어져 왔다.⁸⁹ 최근에는 비극성인 PDMS를 SS로 사용하여 PU에 공중합체로 중합하는 연구가 보고되어지고 있다.¹⁰ 이러한 공중합체는 일반 PU와 비교할 때 유연성, 내 약품성, 열적 안정성이 개선된 특성을 나타낸다.⁸

비극성인 PDMS와 PU의 HS 사이의 계면 접착력이 약하 기 때문에 PDMS를 포함시킨 PU의 기계적 물성이 좋지 않 을 수 있지만, 폴리에테르계 또는 폴리에스터계와 같은 극성 고분자 디올을 PDMS와 함께 혼합하여 폴리올로 사용하여 중합하면, 계면 접착력을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 기 계적 물성도 크게 나빠지지 않기 때문에^{11,12} PU 공중합체 합 성 시 SS로 사용할 수 있다.

본 연구에서는 선형 구조를 갖는 SMPU의 반복 변형에 따

른 형상회복 효과의 감소를 보완하고 상온에서의 형상회복 효과를 향상시킨 재료를 합성하고자 하였다. 이를 위하여 히 드록시기를 도입한 PDMS-디올을 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG)과 함께 SS 성분으로 사용하고, HS 성분으 로 메틸렌디페닐 디이소시아네이트(MDI), 사슬연장제로 1,4-부탄디올(BD)을 사용하여 2단계 용액중합법으로 PDMS 성 분을 포함하는 PU(PU-Si)를 합성하였다. 이러한 PU-Si는 PDMS 성분 도입으로 일반 PU보다 분자사슬의 유연성이 증 가할 것으로 기대되기 때문에 PDMS 함량변화에 따른 열적 특성 및 형상기억 효과의 변화를 검토하였다. 이때, HS 함량 을 23%와 32%로 한 두 시리즈의 시료들을 제조하여 PDMS 함량 변화뿐만 아니라 HS 함량변화에 대해서도 특성들이 어 떻게 변하는지 분석하였다.

실 험

시약. PTMEG는 분자량이 2000 g/mol인 Aldrich사 제품을, PDMS 디올은 분자량이 1800 g/mol인 Dow Corning사 제품 을, MDI와 BD는 각각 Aldrich 및 Samchun의 제품을 사용



Scheme 1. Reaction scheme for the synthesis of PU-Si via a two-step process.

~		Mol	ratio			Weigh	ratio PDMS 0 4 8 12 16 0 3.6 7.3 10.9		HS
Sample code	MDI	PTMEG	PDMS	1,4 - BD	MDI	PTMEG		1,4 - BD	content(%)
PU-Si00(H23)	2	1	0	1	20	80.0	0	3.5	
PU-Si05(H23)	2	0.95	0.05	1	20	75.9	4	3.5	
PU-Si10(H23)	2	0.9	0.1	1	20	71.8	8	3.5	23
PU-Si15(H23)	2	0.85	0.15	1	20	67.7	12	3.5	
PU-Si20(H23)	2	0.8	0.2	1	20	63.5	16	3.5	
PU-Si00(H32)	3	1	0	2	28	72.7	0	6	
PU-Si05(H32)	3	0.95	0.05	2	28	69	3.6	6	
PU-Si10(H32)	3	0.9	0.1	2	28	65.2	7.3	6	32
PU-Si15(H32)	3	0.85	0.15	2	28	61.4	10.9	6	
PU-Si20(H32)	3	0.8	0.2	2	28	57.6	14.6	6	

Table 1. Composition of Reactants for the Synthesis of PU-Si's with Different PDMS Contents

하였다. MDI와 PDMS 디올은 상온에서, PTMEG는 60 ℃에 서 각각 하루 이상 진공건조 후 사용하였다. *N*,*N*-dimethyl-formamide(DMF, Aldrich)는 수분 흡수 방지를 위하여 4 Å 분 자체를 넣은 상태에서 사용하였다.

PDMS를 포함하는 폴리우레탄(PU-Si)의 합성. PU-Si의 합성은 교반기, 환류 냉각기, 질소 유입구, 온도계, 온도 조절 기, 적하 깔대기가 장착된 50 mL 4구 플라스크에서 2단계 용 액 중합법으로 진행하였다. Scheme 1은 본 연구에서 MDI와 PTMEG/PDMS diol의 혼합 폴리올을 사용하여 중합한 선형 폴리우레탄의 반응식을 나타낸 것이고, Table 1은 본 연구에 서 합성한 모든 PU-Si의 원료 물질의 조성비를 나타낸 것이 다. PU-Si의 SS에서 PTMEG:PDMS 비율은 PDMS가 20 mol% 까지만 사용하였다. Sample code 중에서 PU-Si 뒤 의 두자리 숫자는 중합시 설계한 SS에 있는 PDMS의 상대 적인 비율(mol)을 나타내는 것으로, 실제 얻어진 고분자에서 의 PDMS 함량을 나타내는 것은 아니다. 한편, HS 함량은 23%와 32%로 되게 조절하였다.

반응 1단계에서 500 mL 4구 플라스크에 질소를 통과시키 면서 DMF에 용해된 PTMEG와 PDMS diol, MDI를 투입한 후 서서히 온도를 높여 70 ℃에서 2시간 동안 진행하여 프리 폴리머를 제조하였다. 반응 2단계로 합성된 프리폴리머의 점 도 증가에 따라 DMF를 조금씩 투입해준 후 시슬연장제로 사 용한 1,4-BD를 첨가하여 1.5시간 동안 추가 반응시켜 PU-Si 를 합성하였다. 얻어진 PU-Si에 있는 미반응 물질을 제거하 기 위하여 다량의 증류수에 부어 침전시킨 뒤 슬라이버 형태 의 생성물을 얻고, 이들을 다시 다량의 증류수에서 교반하고 분쇄하면서 수세하는 과정을 3회 이상 반복한 후, 60 ℃에서 진공 건조하였다.

PU-Si 필름 제조. 합성된 폴리우레탄 고분자 농도가 20 wt% 가 되도록 DMF에 용해시킨 후, 일정량을 유리판 위에 캐스



Scheme 2. Schematic diagram of the shape memory test.

팅하고 60 ℃에서 24시간 이상 진공 건조하여 두께 400과 200 µm인 필름으로 만들었다.

형상기억효과 분석. 두께 400 µm인 필름을 폭 5 mm, 길이 90 mm의 시편으로 만들어 온도 조절이 가능한 챔버가 부착 된 UTM(LR50K, LLOYD, UK)을 사용하여 형상기억효과를 측정하였다. 이때 로드 셀 2.5 kN, 크로스헤드 속도 10 mm/ min, 게이지 길이 20 mm로 하였다.

형상기억 실험은 다음의 순서에 따라 진행하였으며, 실험 방법의 모식도를 Scheme 2에 나타내었다. ① 25℃에서 시료 를 100% 신장시키고 10분간 유지, ② 100% 신장된 시료를 온도가 -25 ℃ 되도록 냉각, ③ 시료에 가해지는 하중을 제거 한 후 -25 ℃에서 10분간 유지(형상고정률 측정), ④ 온도를 -25에서 25 ℃로 승온시킨 후 10분간 유지(형상회복률 측정). 위의 (①~④)를 3회 반복하면서 식 (1), (2)를 통해 형상고 정률 및 형상회복률을 계산하였다.13

형상고정률(shape retention, %) = $\frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m} \times 100$ (1)

형상회복률(shape recovery, %) = $\frac{\varepsilon_{\rm m} - \varepsilon_{\rm p}}{\varepsilon_{\rm m}} \times 100$ (2)

여기서, *ε*_m는 25 ℃에서 100% 신장시의 변형률(strain)을, *ε*_u 는 -25 ℃에서의 고정 변형률(retention strain)을, *ε*_b는 25 ℃에 서의 회복 변형률(recovery strain)을 나타낸다.

기타 분석. Jasco사의 FT/IR-6300 Spectrophotometer를 사용하여 attenuated total reflectance(ATR) 방법으로, 스캔 수 512, 해상도 4 cm⁻¹로 하여 FTIR 스펙트럼을 얻었으며, Perkin Elmer사의 Diamond DSC를 사용하여 질소기류 하에서 10 °C/min의 승온 및 강온속도로 DSC 곡선들을 얻었다. 한편, 두 께 200 µm인 필름을 길이 30 mm, 폭 5 mm로 자른 뒤, Seiko 사의 DMA SDM 210을 이용하여 인장모드로, -100~40 °C의 온도 범위에서 승온 속도 2 °C/min, frequency 1 Hz, 초기장 력 400 mN, 변형 진폭 10 µm로 하여 동역학적 성질을 측정 하였다.

결과 및 토론

PDMS를 포함하는 폴리우레탄(PU-Si)의 합성과 확인. PTMEG와 PDMS의 혼합비를 달리하면서 HS 함량이 23%와 32%인 PU-Si 필름들의 FTIR ATR 스펙트럼을 각각 Figure 1(A)와 1(B)에 나타내었다. 이들 스펙트럼에서 보는 바와 같 이, PDMS 성분이 포함되지 않은 PU-Si00에는 나타나지 않던 PDMS와 관련된 작용기인 Si-O-Si 신축 밴드가¹⁴ 1067 cm⁻¹, Si-CH₃ 그룹의 CH 대칭 및 rocking bending 밴드가¹⁴ 1067 cm⁻¹, Si-CH₃ 그룹의 CH 대칭 및 rocking bending 밴드가¹⁴ 각각 1255, 805 cm⁻¹에서 나타났으며, PDMS 함량이 증가함에 따 라 이들 PDMS 관련 밴드들의 크기가 커지는 것을 볼 수 있 다. 이를 통해 PDMS 성분이 도입된 PU-Si가 성공적으로 합 성되었음을 알 수 있다.

한편, PU의 우레탄기에는 카르보닐(C=O)기와 NH기가 포 함되어 있다. 미세 상 분리에 의하여 하드 도메인 내에 포함 되어 있는 HS의 카르보닐기는 인접한 HS의 NH기와 수소결 합을 형성한다. 반면에 미세 상 분리에 참여하지 못하고 소 프트 도메인에 분산되어 있는 HS의 카르보닐기는 주위에 수 소 공여기(hydrogen donor)가 존재하지 않으므로 수소결합을 형성하지 못한다. 수소결합은 카르보닐기의 이중결합의 전자 밀도를 감소시켜 결과적으로 결합세기를 작아지게 하므로, 수 소결합된 카르보닐기는 수소결합을 하지 않은 카르보닐기보 다 낮은 파수에서 적외선 흡수 밴드를 보인다.¹⁵ Figure 1에 서 1730 cm⁻¹ 위치에 있는 밴드는 수소결합되지 않은 카르보 닐기(free C=O)에 의한 것이며, 1700 cm⁻¹ 위치에 있는 밴드 는 수소결합된 카르보닐기(H-bond C=O)에 의한 것이다. 따



Figure 1. FTIR spectra of PU-Si films with an HS content of (A) 23%; (B) 32%: (a) PU-Si00, (b) PU-Si05, (c) PU-Si10, (d) PU-Si15, and (e) PU-Si20.

라서 두 종류의 카르보닐기의 상대적 크기로부터 수소결합의 정도를 파악할 수 있으며, 이를 이용하여 상대적인 상 분리 정도를 분석할 수 있다.^{15,16} IR 스펙트럼들에서 이 영역을 확 대하고, 피크 분리하여 이들 두 밴드로부터 각 시료들의 수 소결합 분율을 식 (3)에 의해 구하고¹⁷ PDMS 함량 변화에 따 른 결과를 Figure 2에 나타냈었다.

H-bond fraction(%) =
$$\frac{A_{\rm H-bond}}{A_{\rm H-bond} + A_{\rm Free}} \times 100$$
 (3)

여기서, A_{Hbond}는 수소결합을 한 카르보닐기의 흡수도이고, A_{Free}는 수소결합에 참여하지 않은 카르보닐기의 흡수도이다. Figure 2를 보면, 전체적으로 HS 함량이 32%인 시료들의 수소결합된 카르보닐기 분율은 55% 정도였고, HS 함량이



Figure 2. H-bond fraction of carbonyl group in PU-Si films.

23%인 시료들은 수소결합된 카르보닐기 분율이 48% 정도로 HS 함량이 클수록 수소결합된 비율이 크게 나타났다. 한편, SS에 있는 PDMS 성분의 함량이 증가함에 따라 전체적으로 수소결합된 카르보닐기의 비율이 조금씩 감소하였는데 이는 PTMEG보다 비극성인 PDMS 성분이 증가하였기 때문이다. 그런데 SS에 있는 PDMS 성분이 10 mol% 이내인 경우에는 수소결합된 카르보닐기의 비율이 크게 변하지 않았지만, PDMS 성분이 15 mol% 이상으로 되면 수소결합된 카르보닐기 비 율이 좀 더 크게 감소하기 시작하였고, 그 경향은 HS 성분이 32%로 더 많은 시료들이 HS 23%인 시료들보다 더 심하게 나타났다.

이상의 결과들로부터 HS 함량이 23%에서 32%로 많아지 면 상 분리에 참여하는 HS 자체가 많아지고 상대적으로 물 리적 결합을 갖는 하드 도메인이 커지게 되어 수소결합이 많 고 상분리 정도가 크지만,¹⁸ 이들 시료들에 PDMS 성분을 추 가시키면 모두 PU의 수소결합을 방해하여 상 분리를 감소시 킨다는 것을 알 수 있다. PDMS 함량이 증가하면 상대적으 로 볼 때 HS 성분이 32%인 시료들의 수소결합 비율 감소가 HS 성분 23%인 시료들보다 더 심하게 나타났다. 그러나 SS 에 PDMS를 10 mol% 정도 포함시키는 것은 수소결합 비율 을 크게 변하게 하지 않아 상 분리에 별로 영향을 미치지 않 았다.

PU-Si 필름의 열적 특성. PU-Si 필름들의 열적 특성을 고 찰하기 위하여 DSC 분석을 하였다. 고분자들의 열분석시에 는 시료들이 그동안 받은 열이력들이 크게 영향을 미친다. 따 라서 이러한 열이력을 제거하기 위하여 DSC 상에서 모든 시 료들을 250 ℃까지 승온하고 10분간 유지시킨 후 -50 ℃로 급 냉시키고, 이를 다시 10 ℃/min의 속도로 승온시키면서 DSC



Sample and	Cold crys	stallization	Melting		
Sample code	$T_{cc}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{cc}(J/g)$	T _m (°C)	$\Delta H_m(J/g)$	
PU-Si00(H23)	-27.3	17.9	20.7	37.3	
PU-Si05(H23)	-25.8	22.0	19.9	36.7	
PU-Si10(H23)	-21.2	12.9	20.0	21.8	
PU-Si15(H23)	-18.6	10.3	20.0	17.0	
PU-Si20(H23)	-14.4	8.1	20.5	11.1	

Figure 3. DSC heating thermograms of the quenched PU-Si with an HS content of 23%: (a) PU-Si00(H23); (b) PU-Si05(H23); (c) PU-Si10(H23); (d) PU-Si15(H23); (e) PU-Si20(H23).

곡선들을 얻었다.

Figure 3은 HS 함량이 23% PU-Si(H23) 시료들의 DSC 승 온곡선들을 나타낸 것이고, 그림 아래에 있는 표는 여기서 냉 결정화온도(T_{cc})와 승온시의 결정화열(ΔH_{cc}), 용융온도(T_{m})와 용융열(⊿Hm)을 구하여 나타낸 것이다. 먼저 PDMS 없이 PTMEG 만을 SS 성분으로 사용한 경우[PU-Si00(H23)], PTMEG 성분에 의한 T_{cc}가 -27.3 ℃에서, PTMEG의 T_m이 20.7 ℃에서 나타났다. PDMS는 매우 유연한 고분자로 매우 높은 온도까지 결정을 생성하지 못하고 액체 상태로 존재한 다.^{19,20} PDMS 성분이 SS 영역에 첨가됨에 따라 PTMEG의 결정화에 영향을 미쳐 Tcc가 점차 증가하였다. SS에 있는 PDMS 성분이 20 mol%인 경우[PU-Si20(H23)], PTMEG의 T_{cc}가 -14.4 ℃로 높아져 PDMS 때문에 PTMEG의 결정 생성 이 점차 어려워짐을 알 수 있다. 그러나 이들 시료들의 Tm은 모두 20 ℃ 정도로 일정하게 나타나 PDMS가 PTMEG의 결 정형성 과정에는 영향을 주지만, 생성된 결정은 PTMEG 만 으로 되어있어 Tm은 변하지 않음을 알 수 있다.^{21,22} 용융 피 크에서의 △H_m을 보면 PDMS 성분이 많아짐에 따라 △H_m이 점차 감소하였는데. SS에 있는 PTMEG의 함량이 80 mol%로 감소한 것보다 더 큰 폭으로 ΔHm이 감소하여 PDMS가 PTMEG 결정 형성을 크게 방해하였음을 알 수 있다.

한편, HS 성분이 32%인 시료들의 DSC 승온곡선들을



Figure 4. DSC heating thermograms of the PU-Si with an HS content of 32%: (a) PU-Si00(H32); (b) PU-Si05(H32); (c) PU-Si10(H32); (d) PU-Si15(H32); (e) PU-Si20(H32).



Figure 5. DSC cooling thermograms of the PU-Si with an HS content of 23% after heat treatment at 250 °C for 10 min: (a) PU-Si00(H23); (b) PU-Si05(H23); (c) PU-Si10(H23); (d) PU-Si15(H23); (e) PU-Si20(H23).

Figure 4에 나타내었으며, 여기서 구한 *T*_m과 *ΔH*_m을 함께 나 타내었다. 이 경우 HS 함량이 크기 때문에 소프트 도메인이 작고 SS의 packing이 빠르게 일어나²² 급냉시킨 SS에 있는 무정형 PTMEG가 결정화되지 못하여 승온과정에서 *T*_{cc}가 매 우 브로드하게 나타나거나 검출되지 않았다. 그러나 시료 급 냉과정 등에 의해 생성된 PTMEG의 결정에 의해 이들의 *T*_m 이 나타났다. 여기서는 PTMEG의 *T*_m이 24 ℃에서 나타나 HS 함량 23%인 시료들(Figure 3)보다 4 ℃ 정도 높은 *T*_m을 나타 내었는데, 이는 HS 함량이 많아질수록 상 분리가 증가하여 PTMEG가 보다 순수하게 되어 *T*_m이 높아졌기 때문이다.

HS 함량이 23%인 Figure 3에서는 급냉시킨 시료들에 있는 PTMEG의 *T*_{cc}와 *T*_m이 나타났지만, HS 함량이 32%인 Figure 4에서는 급냉시료인데도 PTMEG의 *T*_{cc}가 나타나지 않고 *T*_m 만 나타났다. 이같이 HS 함량이 다른 두 종류의 시료들에 있 는 PTMEG의 결정화가 서냉 과정에서는 어떻게 되는지 검 토하기 위해, 각 시료들을 250 ℃로 온도를 올리고 10분간 유 지하여 열이력을 제거한 후 -10 ℃/min의 속도로 서냉시키면 서 얻은 용융결정화 곡선들을 Figure 5와 Figure 6에 나타내 었으며, 여기서 구한 용융결정화온도(*T*_{mc})와 용융결정화열 (*ΔH*_{mc})를 구하여 함께 나타내었다. 이를 보면 HS 함량이 23% 와 32%인 경우 모두 *T*_{mc}가 나타나고 있다. 즉, HS 함량이 32%인 경우에도 PTMEG의 용융결정화에 의한 피크가 나타



Figure 6. DSC cooling thermograms of the PU-Si with an HS content of 32% after heat treatment at 250 °C for 10 min: (a) PU-Si00(H32); (b) PU-Si05(H32); (c) PU-Si10(H32); (d) PU-Si15(H32); (e) PU-Si20(H32).

났다. 이들 곡선에서 PDMS 함량이 20 mol%까지 점차 증가 함에 따라 PTMEG의 T_{mc} 가 점차 높아지고 있는데, 이는 PDMS가 핵제로 작용함과 동시에 액체 상태의 PDMS가 PTMEG 분자의 확산속도를 높여 PTMEG의 결정이 보다 높 은 온도에서 생성되게 하였기 때문이다. 즉, 250 ℃의 높은 온도에서 열처리한 후 급냉시킨 Figures 3과 4에서는 무정형 영역에 있는 PTMEG가 승온과정에서 결정화되기 때문에 PDMS에 의해 방해를 받아 결정 생성이 어려워 PDMS 함량 이 많아질수록 높은 온도에서 결정이 생성된다. 반면에 250 ℃ 에서 열처리 후 서냉시킨 경우 PDMS와 PTMEG 모두 액체 상태이기 때문에 PDMS에 의해 PTMEG의 유동성이 커지고 아울러 PDMS가 핵제로 작용하여 결정이 더 잘 생성되어 T_{mc} 가 높아진다. HS 함량이 많아지면 이러한 효과가 줄어들어, HS 32%인 Figure 6에서는 T_{mc} 가 높아지는 정도가 HS 23% 인 경우보다 크지 않다.

PU-Si 필름의 동역학적 특성. 일반적인 고분자에 있어서 유리전이온도(*T*_g)는 비결정 영역의 거동에 대한 중요한 인자 인데 PU의 경우에는 HS와 SS의 구조로 이루어져 있기 때문 에 정확한 *T*_g를 측정하기 힘들다. 그런데 DMA 분석을 하는 경우 고분자의 점탄성적 성질을 측정하여 유리전이 영역에서 의 거동을 보다 자세히 알 수 있다. 본 연구에서도 PDMS 함 량 변화에 따른 PU-Si 필름들의 동적점탄성 거동을 DMA로 분석하였다. 이때 상온 이상에서는 측정 과정에서 시료가 신 장되어 DMA 측정 범위를 벗어났기 때문에 -100 ℃부터 상 온의 온도 구간에서 측정하였다.

Figure 7(A)는 HS 함량이 23%인 PU-Si 필름들의, Figure 7(B)는 HS 함량이 32%인 PU-Si 필름들의 온도에 따른 tan δ 곡선을 나타낸 것이다. 먼저 HS 함량이 23%인 Figure 7(A) 를 보면, SS에 PDMS 성분없이 PTMEG만 있는 경우[PU-Si00(H23)] -65 ℃ 부근에서 tan δ 곡선이 급격히 증가하기 시 작하여 -62 ℃에서 Tg를 나타내었다. SS에 PDMS가 포함됨 에 따라 Tg가 점차 고온으로 이동하고 tan δ의 최대값도 조 금 증가하였다. HS 함량 32%인 Figure 7(B)에서도 Tg가 나타나는 온도는 다르지만 비슷한 경향으로 PDMS 함량이 많 아짐에 따라 Tg가 접차 고온으로 이동하였다. Figure 8은 이들 곡선들의 꼭지점으로부터 Tg를 구하여 PDMS 함량에 대해서 나타낸 것이다. PDMS가 포함되지 않은 HS 함량이 23% 인 PU-Si00 필름의 경우 Tg가 약 -62 ℃이었으나 SS에 PDMS 함량이 각각 5, 10, 15, 20 mol%로 증가함에 따라 Tg 가 -57, -54, -52, -51 ℃로 점차 증가하였다.

이같이 PDMS 함량 증가에 따라 *T_g*가 높아지는 이유는 PDMS가 HS 및 SS 두 상 모두와 상용성이 없어 PTMEG로 이루어진 SS와 HS 계면에서 분리되지 못하고 혼합되어 존재 하고, 이에 따라 SS와 HS간의 상 혼합이 증가하여 SS의 자유 로운 유동성이 HS에 의해 점차적으로 억제되기 때문이다.^{23,24} 이러한 상 혼합, 즉, 상 분리 감소 현상은 SAXS 분석에 의

폴리머, 제38권 제5호, 2014년

해서 확인할 수 있었는데, 이에 대해서는 다음에 자세히 보 고할 예정이다. HS 함량이 32%인 시료들의 경우 HS 함량이 23%인 PU-Si 필름들보다 약 10~13 ℃ 높은 *T*g를 나타내었는 데 이것 역시 HS의 함량이 증가함에 따라 SS의 분자사슬의 움직임이 크게 제약을 받았기 때문이다.²⁴ 전체적으로 SS에 있는 PDMS 성분이 많아짐에 따른 *T*g 증가 경향은 HS 함량 과 무관하게 비슷한 거동으로 증가하였다.

일반적으로 두 가지 성분으로 구성된 공중합체에서 tan δ 피크의 최대값은 피크와 관계된 두 성분의 상대적인 양, 또 는 연속상과 분산상의 특징을 보여준다. 비결정 영역의 연속 상 성분이 SS이고 HS가 분산상 성분으로 되어 있는 경우에 는, HS 함량 증가에 따라 연속상 내에 분산상이 점차 증가하 여 상대적으로 연속상의 양이 감소하므로 연속상에 의한 피 크의 높이가 점차 감소한다. 따라서 Figure 7(A)와 7(B)를 비



Figure 7. Tan δ curves of PU-Si films with an HS content of (A) 23%; (B) 32% as a function of temperature (heating rate; 2 °C/min, frequency; 1 Hz).



Figure 8. Changes in T_g of (a) PU-Si(H23); (b) PU-Si(H32) according to the PDMS content in SS.

교할 때 HS 성분이 23%인 경우에는 tan δ 최대값이 3.3~3.5 이었지만, HS 성분이 32%인 경우에는 2.7~2.8 정도로 작아 졌음을 볼 수 있다.

한편, HS와 SS간의 상 분리가 잘 일어난 PU의 경우 낮은 온도에서 SS에 기인하는 tan δ 피크가, 높은 온도에서 HS에 기인하는 tan δ 피크 등 구분된 두 피크가 나타나야 한다. 그 러나 본 연구에서 얻은 시료들의 DMA 결과를 살펴보면 HS 에 기인하는 T_g 피크는 나타나지 않았다. 이는 HS와 SS의 두 상이 혼재되어 있어 각 상의 packing이 방해 받아 충분한 하 드 도메인 형성이 어려웠기 때문이라고 판단된다.²³

PU-Si 필름의 형상기억 특성. PU를 포함한 대부분의 열

응답 형상기억고분자(thermal induced shape memory polymer)들은 SS의 $T_g \sim T_m$ 사이의 온도 범위에서 형상 고정 과 회복이 관찰된다.²⁵⁻²⁷ 이 온도 범위의 경우 고분자들의 마 이크로브라운 운동은 제한된 상태이기 때문에 PU에 응력을 가하여 변형시키면 그 변형이 유지되고 따라서 임의의 모양 으로 형상을 고정시킬 수 있다. 그러나 다시 SS의 T_g 혹은 T_m 이상인 실온까지 가열하면 즉시 변형된 형태를 해소시키고 본래의 형상이 복원되어 결국 형상기억 현상이 발현된다.²⁸ 변형 및 회복을 반복적으로 가할 때 하드 도메인에 영구 변 화가 일어나지 않고 SS만이 변화하게 되면 형상기억 능력을 나타내지만, 하드 도메인에 영구적 변화가 일어나면 형상기 억 능력이 감소하게 된다.

Figure 9는 HS 함량이 32%인 시료의 형상고정 능력을 알 아보기 위해, 꼬임을 가한 샘플을 0, -10 ℃ 및 -25 ℃의 저온 에서 3시간 동안 유지시킨 후 그 온도에서 60초 후의 변화 상태를 나타낸 것이다. 상온에서는 시료들이 형상고정성을 거 의 나타내지 않아 형상고정 성능을 측정할 수 없었다. Figure 9에서 보는 바와 같이 측정온도 0 ℃에서는 3가지 시료 모두 t=0(왼쪽 사진, 3시간 변형 직후) 상태에서 꼬인 형태가 어느 정도 풀어져 있어 각 시료들의 고정 능력이 좋지 않았으며, 60초 후에는 거의 변형되기 전의 형태로 되돌아갔다. 온도를 -10 ℃로 낮추면 t=0에서도 어느 정도 변형 상태를 유지하고 있지만, 60초 후에는 꼬임이 상당히 풀리면서 변형 전으로 회 복되어 고정능력이 좋지 않았다. 또한 PDMS 함량이 0(A). 10(B), 20 mol%(C)로 증가함에 따라 각 온도에서 3시간 유 지시킨 직후의 형상에서 점차 꼬임이 작게 나타나고 있어 변 형 전의 형태로 쉽게 회복되었음을 알 수 있다. 즉, 온도에 따른 각 시료들의 형태고정성은 온도가 낮을수록 우수하였으 며, PDMS 함량이 커짐에 따라 각 온도에서의 형태고정성은 작아지고 회복성이 증가하였다. 따라서 본 연구에서 각 시료



Figure 9. Shape retention of PU-Si(H32) films from the twisted form after 60 sec at (a) 0 °C; (b) -10 °C; (c) -25 °C.



Figure 10. Cyclic shape memory of PU-Si(H32) films for (a) PU-Si00; (b) PU-Si10; (c) PU-Si20.

들의 고정능력을 보기 위한 형상기억능력 측정 온도는 -25 ℃ 로 하였으며, 회복력은 상온에서 측정하였다.

HS 함량이 32%인 PU-Si 필름들의 PDMS 함량 변화에 따 른 상온에서의 형상기억효과를 알아보기 위해 -25~25 ℃의 온도 범위에서 반복 변형에 따른 형상기억 실험을 진행하였 다. 이때, 한 번의 형상기억 실험을 마친 후 완전 회복되지 못하고 남은 잔류 변형이 다음 반복 실험의 시작점에 해당된 다. Figure 10은 HS 함량이 32%이면서 PDMS가 포함되지 않은 시료와 10 mol% 및 20 mol%가 포함된 PU-Si 필름 시 료들을 100%의 최대변형률로 하여 형상기억 반복 실험을 한 결과를 나타낸 것이고, 보다 확실한 비교를 위하여 형상고정 능력(shape retention)과 형상회복력(shape recovery)을 구하여 Figure 11에 나타내었다. 이를 보면 형상기억 효과의 감소를 보완하기 위해 PDMS을 첨가할수록 형상고정 능력은 감소하 지만 형상회복력은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 -25~25 ℃ 에서 행한 반복실험이 모두 T_g 이상인 고무상에서 진행되었 기 때문에 전체적으로 형상고정력이 낮고, PDMS를 첨가할 수록 T_g 가 증가하여 이 온도 범위에서의 반복실험에 대한 형 상고정력이 감소한 것이다.

*T*g 이상이면서 *T*m 이하의 온도인 -25 ℃에서 분자들의 마 이크로브라운 운동은 제한된 상태이지만 간헐적으로 일어나 는 마이크로브라운 운동에 의해 완벽한 고정을 보이지 못하 여 반복 변형에 따라 형상고정 능력은 지속적으로 감소하였 다. 또한 3회의 반복 실험 후의 형상고정 능력을 비교해 보 았을 때, PDMS 함량이 증가할수록 PDMS가 포함되지 않은 시료에 비해 10, 20 mol% 포함된 시료가 각각 9, 32% 감소 한 반면, 형상회복력의 경우에는 3, 11% 증가하였다. 이는 PDMS에 의해 상 분리가 감소하여 하드 도메인에 의한 고정 능력이 감소한 반면, 형상회복에 관여하는 SS에 유연하고 신 축성을 지닌 PDMS가 포함됨으로써 형상회복력이 증가한 것



Figure 11. Shape memory effect of PU-Si(H32) film: (a) shape retention; (b) shape recovery.



Figure 12. Photographic comparison of the shape recovery of PU-Si(H32) film deformed at -25 °C for 3 h and recovered at 25 °C for the specified time.

이라고 판단된다.

Figure 12는 샘플에 꼬임을 주어 -25 ℃에서 3시간 유지하 여 형상을 고정한 다음, 온도를 상온으로 올려 시간에 따라 회복되는 과정을 나타내는 사진들이다. 각 시료들을 비교했 을 때 PDMS 함량이 10, 20 mol%로 증가할수록 형상회복 과 정이 상대적으로 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 즉, PDMS가 포함되지 않은 시료보다는 PDMS가 포함되어 있는 PU-Si 시 료의 형상기억 효과가 우수하였다. 다만 전체적으로 볼 때 본 연구에서 얻은 시료들의 형상기 억 전이온도가 상온보다 낮은 온도이기 때문에 실제 응용 면 에서는 다소 제한을 받을 것으로 판단된다.

결 론

PU 중합시 SS 성분으로 PDMS와 PTMEG를 혼합한 폴리 올을 사용하고, HS 성분으로 MDI와 BD를 사용하여 PDMS 를 포함하는 여러 가지 PU(PU-Si)를 합성하고 이들을 필름 으로 만들어 여러 가지 특성들을 분석하여 다음과 같은 결론 들을 얻었다.

HS 성분이 23%와 32%이면서 SS의 PDMS 함량을 달리한 여러 가지 PU-Si들을 2단계 용액중합법에 의해 합성할 수 있 으며, IR 분석에 의해 합성을 확인하였다.

HS 함량이 23%인 PU-Si의 경우 PDMS 함량 증가에 따라 SS의 T_{cc}와 T_m는 증가하나 T_m 변화는 없다. HS 함량이 32% 인 시료들의 경우 PTMEG의 T_m이 HS 함량 23%인 시료들 보다 4 ℃ 정도 높은 온도에서 나타나며 T_c는 관찰되지 않는다.

PDMS에 의해 상 분리가 감소하여 하드 도메인에 의한 형 상고정 능력은 감소하지만, 형상회복에 관여하는 SS에 유연 하고 신축성을 지닌 PDMS가 포함됨으로써 형상회복력이 우 수해진다. PU에 PDMS 성분을 포함시킴으로써 형상기억 효 과를 향상시킬 수 있다.

참 고 문 헌

- W. Small, P. Singhal, T. S. Wilson, and D. J. Maitland, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3356 (2010).
- M. K. Jang, A. Hartwig, and B. K. Kim, J. Mater. Chem., 19, 1166 (2009).
- Y. Cai, J. S. Jiang, B. Zheng, and M. R. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 49 (2013).
- L. Hojabri, X. Kong, and S. S. Narine, *Biomacromolecules*, 10, 884 (2009).
- C. Hamciue, E. Hamciue, and L. Okrasa, *Macromol. Res.*, 19, 250 (2011).
- S. Ansari, J. M. Varghese, and K. R. Dayas, *Polym. Adv. Technol.*, 20, 459 (2009).
- 7. S. Rahmani and A. A. Entezami, Macromol. Res., 19, 221 (2011).
- T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, and J. Runt, *Polymer*, 50, 2320 (2009).

- A. E. Ciolino, L. R. Gomez, D. A. Vega, M. A. Villar, and E. M. Valles, *Polymer*, 49, 5191 (2008).
- L. Jiao, P. Zhaoqi, and G. Yun, J. Appl. Polym. Sci., 105, 3037 (2007).
- H. Jiang, Z. Zheng, W. Song, and X. Wang, J. Appl. Polym. Sci., 108, 3644 (2008).
- C. H. Lin, W. C. Lin, and M. C. Yang, *Colloids Surf. B*, **71**, 36 (2009).
- Z. Yang, J. Hu, Y. Liu, and L. Yeung, *Mater. Chem. Phys.*, 98, 368 (2006).
- 14. F. J. Korpela and T. T. Pakkanen, Eur. Polym. J., 47, 1694 (2011).
- 15. J. Mattia and P. Painter, Macromolecules, 40, 1546 (2007).
- Q. M. Jia, M. Zheng, Y. C. Zhu, J. B. Li, and C. Z. Xu, *Eur. Polym. J.*, 43, 35 (2007).
- N. R. Shin, B. C. Kwon, K. H. Park, and H. S. Lee, *Text. Sci. Eng.*, 44, 1 (2007).
- 18. Y. Lu and R. C. Larock, Biomacromolecules, 9, 3332 (2008).
- H. Rao, Z. Zhang, C. Song, and T. Qiao, *React. Funct. Polym.*, 71, 537 (2011).
- 20. D. W. Kang and S. W. Park, Polymer(Korea), 35, 488 (2011).
- Y. C. Chung, N. K. Lim, J. W. Choi, and B. C. Chun, J. Intell. Mater. Syst. Struct., 20, 1163 (2009).
- F. Askari, M. Barikani, and M. Barmar, J. Appl. Polym. Sci., 130, 1743 (2013).
- 23. D. Fragiadakis and J. Runt, Macromolecules, 46, 4184 (2013).
- 24. F. L. Ji, J. L. Hu, W. M. W. Yu, and S. S. Y. Chiu, J. Macromol. Sci. Phys., 50, 2290 (2011).
- S. J. Hong, W. R. Yu, and J. H. Youk, *Macromol. Res.*, 16, 644 (2008).
- S. Chen, J. Hu, Y. Liu, H. Liem, Y. Zhu, and Y. Liu, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 45, 444 (2007).
- L. Wang, X. Yang, H. Chen, G. Yang, T. Gong, W. Li, and S. Zhou, *Polym. Chem.*, 4, 4461 (2013).
- L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley&Sons, Singapore, 1992.