

폴리우레탄의 형상기억 성질에 미치는 Allophanate가교의 효과

유용선 · 윤호규 · 문탁진[†]

고려대학교 재료공학과

(1998년 2월 2일 접수)

The Effect of Allophanate Crosslinking on the Shape Memory Properties of Polyurethanes

Yong Sun Yoo, Ho Gyu Yoon, and Tak Jin Moon[†]

Department of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]e-mail : tjmoon@kucn.x.korea.ac.kr

(Received February 2, 1998)

요약: NCO/OH 몰비에 따른 allophanate 가교 형성이 폴리우레탄의 형상기억 성질에 미치는 영향을 검토하였다. 형상기억 폴리우레탄은 hard segment의 함량을 일정하게 하고 NCO/OH비를 변화시켜 중합되었다. DSC와 DMA 측정결과, 폴리우레탄에서의 soft segment의 유리전이온도가 NCO/OH비가 1에서 1.2로 변함에 따라 약간 증가함을 나타냈으나, NCO/OH비가 1.3인 경우는 오히려 감소하였다. 열기계적 반복실험에서는 1에서 1.2로 NCO/OH비가 증가함에 따라 잔류변형이 감소하였고 최대변형률에서 응력이 유지되었으며, 재가열과정에서 측정된 회복력이 증가하였다. 반면에 NCO/OH비가 1.3인 경우, 형상기억 성질의 향상이 보이지 않았다.

ABSTRACT: The effect of allophanate crosslinking according to the NCO/OH molar ratio on the shape memory properties of polyurethane was investigated. Shape memory polyurethanes were polymerized with the variation of NCO/OH ratio keeping the content of total hard segment constant. The result of DSC and DMA showed that the glass transition temperature (T_g) of the soft segment in polyurethane slightly increased as the NCO/OH ratio varied from 1 to 1.2, but decreased at 1.3. In thermomechanical cycling test, as the NCO/OH ratio was changed from 1 to 1.2, the residual strain was decreased, the stress at maximum strain was maintained, and the recovery stress measured at reheating step was increased. However, the enhancement of shape memory properties was not found at NCO/OH=1.3.

Keywords: shape memory, polyurethane, allophanate crosslinking, NCO/OH molar ratio, thermomechanical cycling test.

서론

재료를 소정의 온도영역에서 변형 가공시킨 후 재가열에 의하여 원형으로 변형이 회복되는 현상을 보이는 물질을 형상기억 재료라고 하며 그 발생기구는 다르지만 금속, 세라믹, 고분자 등의 재료에서 이런 특성이 발견된다.¹ 형상기억 고분자는 고분자의 상전이 온도를 상온 근처로 설정하고 그 상전이 온도를

경계로 고분자 사슬의 운동성에 차이가 발생하는 것을 이용하여 형상회복성과 형상고정성의 특징을 갖는 것으로, 대표적으로는 polynorborene, trans-polyisoprene, XLPE, styrene-butadiene 공중합체, 폴리우레탄 등이 있다.² 그중 폴리우레탄은 기본적으로 디이소시아네이트, 폴리올, 사슬 연장제의 세 가지 성분이 hard segment와 soft segment로 상분리된 상태로 블록을 이루고 있는 구조로 되어 있으며,

원료의 종류와 조성이 풍부하여 $-30 \sim +70$ °C의 넓은 온도범위에서 유리전이온도 (glass transition temperature ; T_g)를 설정할 수 있고 열가소성으로 사출성형이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

지금까지 형상기억 폴리우레탄 (shape-memory polyurethanes ; SPU)에 대한 연구는 soft segment 성분으로 분자량이 다른 poly(ethylene adipate)을 사용하여 X-ray를 이용한 구조 분석과 열적 성질, 점탄성 성질에 따른 열기계적 반복실험을 한 연구가 보고되었으며 T_g 이상에서 탄성계수가 다른 두 종류의 폴리우레탄에 대한 형상기억 성질이 보고되었다.^{3,4}

그러나 형상기억 재료로서 폴리우레탄은 반복되는 변형과 회복과정에서의 soft segment 가공경화 및 hard segment 재배열에 의한 영구변형이 발생하는 문제가 해결되어야 하고, 역학적 actuator로 사용되기 위해 필요한 형상회복력, 형상회복시간 등 형상회복 성질의 향상을 위한 연구가 필요하다. 일반적으로 폴리우레탄에서 allophanate 가교는 hard segment와 soft segment사이의 상 혼합을 일으켜 형태학에 영향을 주며 탄성적인 성질을 증가시키고 특히 영구변형을 감소시키는 것으로 알려져 있다.⁵ 따라서 본 연구에서는 soft segment의 구조에 벤젠고리가 포함된 폴리오를 사용하여 T_g 가 상온근처인 폴리우레탄을 합성하였으며 전체 hard segment의 함량을 일정하게 유지하면서 과량의 디이소시아네이트기와 우레탄기의 반응에 의해 생성된 allophanate 가교에 따른 형상기억 성질을 관찰하였다.

실 험

시료 및 시편. 일반적으로 알려진 프리폴리머법으로 hard segment의 함량이 대략 45 wt%인 폴리우레탄을 벌크중합하였다.⁶ 중합에 있어서 디이소시아네이트는 한화바스프사의 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)를 사용하였으며 사슬연장제로는 Junsei Chemical의 1,4-butanediol (BDO)를, 폴리오로서는 bisphenol A에 propylene oxide가 부가되어 수평균 분자량이 810인 것을 한국폴리올로부터 제공받아 사용하였다.

110 °C에서 2시간동안 진공을 유지하여 수분을 제거시킨 폴리오를 적하깔대기를 통하여 45 °C에서 1

시간동안 적하시켜 MDI와 혼합하였으며, 80 °C에서 3시간동안 반응시켜 프리폴리머를 합성하였다. 이때 프리폴리머의 이소시아네이트 함량은 ASTM D1638-74에 의한 방법으로 확인하였다. BDO에 4Å의 molecular sieves을 1주일 정도 넣어 수분을 제거시킨 다음 프리폴리머에 NCO/OH값에 해당하는 양으로 첨가시킨다. 이때 반응조의 온도를 100 °C로 올려 점도를 낮추고 색이 균일해질 때까지 높은 속도로 교반시킨다. 이렇게 하여 만들어진 폴리우레탄은 테프론으로 코팅된 금형을 이용하여 압축성형한 후, 120 °C에서 24시간 동안 진공오븐에서 경화시켰다. 실험에 사용된 시편은 동적 기계적 분석에서는 길이 60 mm, 폭 12.5 mm, 두께 1 mm의 크기로, 열기계적 반복실험에서는 길이 25 mm, 폭 10 mm, 두께 1 mm의 크기로 절단하여 사용하였다. Table 1에 실험에 사용된 시편의 물비 및 T_g 를 나타내었다.

동적 기계적 분석 및 시차 주사열량계. 동적 기계적 분석은 Polymer Laboratory MK2로 $-50 \sim 90$ °C의 온도구간에서 1 Hz의 주파수로 실시하였으며 DSC는 Mettler DSC 821을 사용하여 -40 °C에서 250 °C의 온도구간에서 20 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

열기계적 반복실험 및 형상회복력 측정. 열기계적 반복실험은 (1)DSC 측정에서 나타난 T_g 보다 20 °C 높은 온도에서 일정한 변형속도로 최대변형률까지 인장시키고 (2)그 변형을 유지한 채 T_g 보다 20 °C 낮은 온도로 냉각하여 5분간 유지시킨 후, (3)응력을 제거한 다음 다시 (4) T_g+20 °C로 가열시켜 5분간 유지시키는 것을 1회로 하여 (1)~(4)의 과정을 5회 반복시켰다. 최대변형률은 50과 100%로, 변형속도는 12 mm/min로 행하였다.

형상회복력은 100%의 최대변형률에서 위의 단계 (3)에서 단계 (4)로 이행되는 과정에서 발생하는 변

Table 1. Molar Composition and T_g of SPUs Used in This Study

sample number	mole ratio			NCO/OH	T_g (°C)	
	MDI	BD	BPX		DMTA	DSC
SPU10	2.00	1.00	1.00	1.0	62.0	42.05
SPU11	2.05	0.86	1.00	1.1	64.3	43.52
SPU12	2.09	0.74	1.00	1.2	65.0	44.35
SPU13	2.13	0.64	1.00	1.3	62.6	43.38

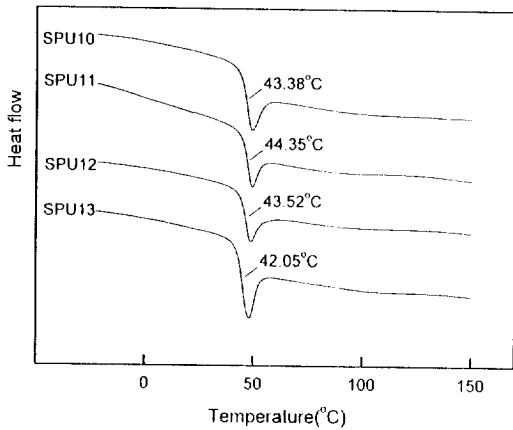


Figure 1. DSC curves for the heating of SPUs.

형의 회복을 강제 억제시킴으로써 인가되는 응력으로 하였다.

결과 및 고찰

시차 주사열량계. 네 가지 종류의 SPU에 대한 DSC곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 각각의 T_g 는 soft segment의 T_g 를 나타내는 것으로 NCO/OH의 몰비가 1.1, 1.2인 SPU는 1.0인 경우보다 T_g 가 약간 상승하였으나 SPU13에서는 SPU12보다 작은 값이 관찰되었다.

NCO/OH비의 증가에 따른 T_g 의 증가는 allophanate 가교의 형성이 증가됨에 따라 hard domain의 수와 크기가 감소하고, 따라서 hard segment가 soft segment 모체내에 분산, 용해되어 soft segment의 운동을 억제하는 것으로 설명할 수 있다.⁷ 또한 soft segment의 운동성은 위와 같은 hard segment의 분산정도 뿐만 아니라 soft segment의 사슬말단에 화학적 결합된 hard domain에 의한 고정효과에도 의존하는 것으로 알려져 있다. 이러한 고정효과는 soft segment와 hard segment사이의 계면층의 크기가 클수록 크게 작용하는데, NCO/OH비가 1.3인 경우는 상혼합의 증가로 인하여 계면층의 크기가 작아짐에 따라 고정효과가 저하되어 T_g 가 약간 감소한 것으로 판단된다.⁸

Soft segment의 분자량이 1000이상의 것으로 이루어진 폴리우레탄에서 hard segment의 함량이 45%

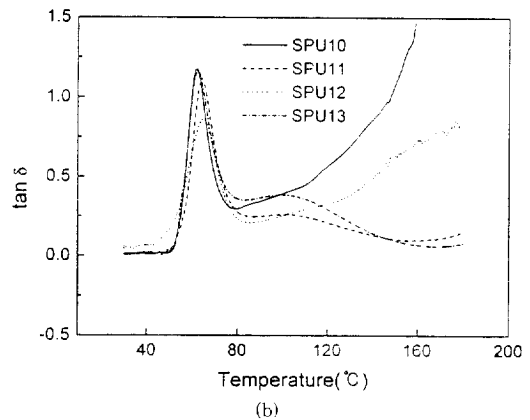
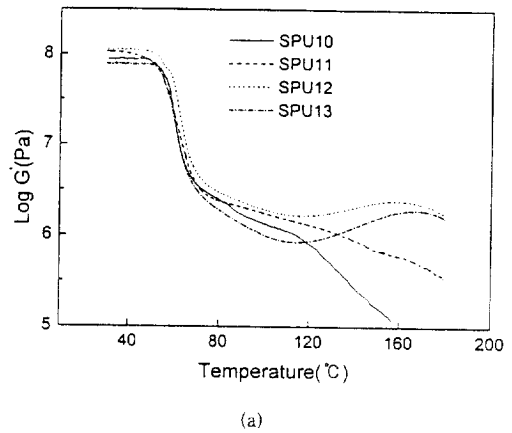


Figure 2. (a) The storage modulus, G' and (b) the dissipation factor, $\tan \delta$ of SPUs.

정도인 경우에 일반적으로 나타나는 결정피크는 관찰되지 않았다. 이와 같은 결과는 분자량이 작은 soft segment로 이루어진 폴리우레탄은 같은 hard segment 함량에서 soft segment의 분자량이 큰 것에 비해 길이가 작은 hard segment를 갖기 때문이다. 또한 상분리가 잘 이루어지지 않는데 원인이 있다고 생각하는데 이는 soft segment의 길이가 작고, 특히 soft segment의 분자에 존재하는 bisphenol A의 벤젠 고리에 의해 운동성이 저하되기 때문이라고 생각된다.

동적 기계적 분석. Fig. 2에 SPU의 네 가지 종류에 대한 저장탄성률 G' 및 손실계수 $\tan \delta$ 을 나타내었다. G' 은 soft segment의 유리전이를 경계로 크게 감소하였다. NCO/OH의 값이 1.0에서 1.1, 1.2로 증가함에 따라 $T_g \pm 20^\circ\text{C}$ 의 유리상 영역과 고무

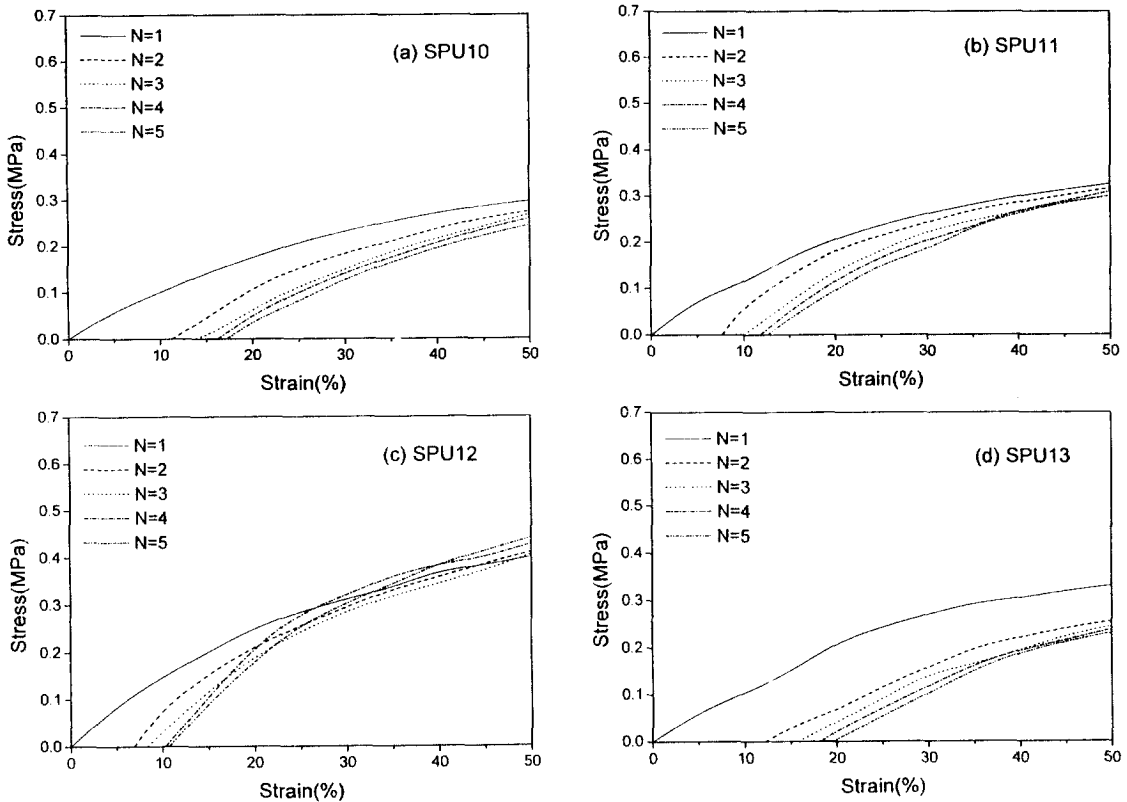


Figure 3. Stress-strain curves in the thermomechanical cycling test ($\epsilon_{\max}=50$).

상 영역에서 G' 이 높게 나타났으나 NCO/OH의 값이 1.3인 SPU13은 SPU10에 비해 오히려 낮은 G' 을 보였다. 이러한 결과는 allophanate 가교가 형성됨에 따라 각 segment 분자의 강직성이 어느 정도 증가하여 높은 G' 을 갖으나, allophanate 가교가 과다 형성되는 경우에는 hard domain의 파괴에 의해 hard domain의 filler로서의 역할이 저하되어 G' 이 작아지는 것으로 판단된다.⁹

또한 SPU12와 SPU13의 경우에 120 °C 이상에서 G' 이 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 현상은 일 반적으로 고무에서 가교도가 높은 경우에 온도가 증가함에 따라 고무평탄 영역의 탄성률이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.¹⁰

$\tan \delta$ 에서는 NCO/OH 값이 증가함에 따라 피크가 높은 온도에 위치하였고, 피크값이 낮아지며 피크의 폭이 넓어지고 있으나 SPU13의 손실피크의 위치는 SPU10과 비슷하였다. 이와 같은 결과는 DSC에서와

마찬가지로 allophanate 가교 구조에 의해 hard domain의 형성이 억제되어 hard segment와 soft segment의 상혼합이 증가됨에 따라 soft matrix에 분산된 hard segment가 soft segment의 분자운동을 방해한 것으로 보이며 SPU13에서 나타난 $\tan \delta$ 는 시차열분석과 동일한 결과로 같은 맥락으로 해석할 수 있다.⁹

열기계적 반복실험. 최대변형률을 50과 100%로 하였을 때의 열기계적 반복실험의 결과를 Figs. 3과 4에 각각 나타내었다. 각 최대변형률에서 SPU11, SPU12는 반복이 진행됨에 따라 최대변형률에서의 응력값이 거의 일정하게 유지되거나 증가한 반면에 SPU10과 SPU13은 최대변형률에서의 응력이 감소하였다. 특히 SPU13은 곡선의 초기 기울기의 변화가 거의 관찰되지 않았고 2회 반복에서의 응력 감소가 매우 크게 나타났다. SPU10에 비해 SPU11, SPU12는 allophanate 가교가 변형에 대해 더욱 큰

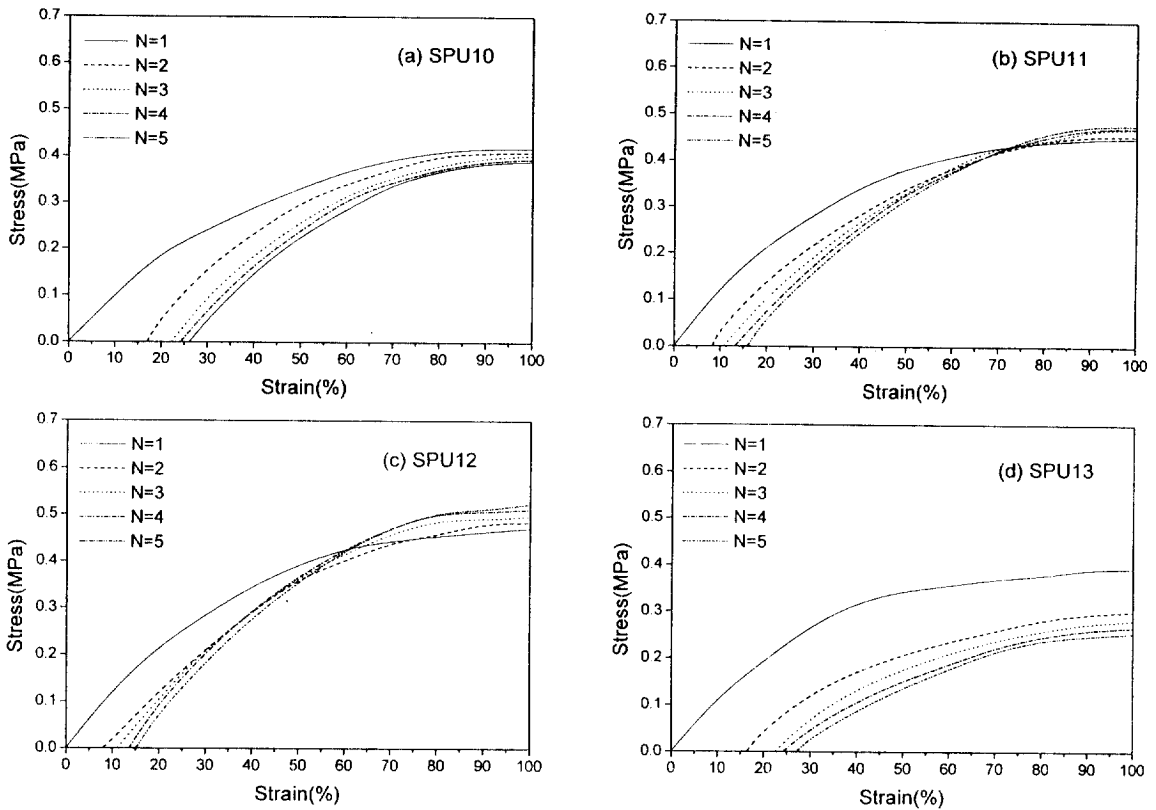


Figure 4. Stress-strain curves in the thermomechanical cycling test ($\epsilon_{\max}=100$).

저항으로서 작용하기 때문에 최대변형률에서의 응력이 오히려 증가한 것이며, 응력-변형률 곡선의 기울기 증가도 반복되는 응력 방향으로 각 분자들의 재배열을 가교구조가 방해하고 있기 때문인 것으로 보인다. 반면 SPU13은 가교구조가 많이 존재하지만 hard domain이 잘 형성되지 못해 변형에 대한 저항정도가 작아 응력방향으로 분자들의 배열이 수월해져 최대변형률에서의 응력이 감소하는 것으로 생각된다.¹¹

반복됨에 따른 영구변형은 Fig. 5에서와 같이 SPU11과 SPU12가 SPU10, SPU13보다 낮은 잔류변형을 보였으며 또한 5회 반복되면서 잔류변형량의 증가가 둔화되었다. 이런 결과는 SPU10의 경우 SPU11, SPU12에 비해 hard segment와 soft segment의 상분리가 보다 잘 이루어져 있어 각 segment의 재배열이 쉽게 이루어지기 때문에 잔류변형이 높게 나타나는 것으로 추측되며, SPU13의 경우 잘 발달되지 못한 hard domain이 쉽게 재배열이 됩

으로 soft segment를 고정시켜주지 못하고 가교의 효과를 경감시켰기 때문으로 판단된다. 반면에 SPU11과 SPU12는 hard domain과 allophanate가교가 soft segment에 대해 충분한 고정점으로 작용했다고 생각할 수 있다.¹²

형상회복력. T_g 이하에서 이상으로 가열하는 과정에서 인가되는 형상회복력을 시간에 따라 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 회복력은 $T_g-10^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서는 인가되지 않았으며 T_g 까지 가열되는 시간인 3분 이내에 갑자기 증가한 다음, T_g 에서 $T_g+20^\circ\text{C}$ 까지 가열하는 과정에서 최대값을 보인 후 5분간 유지하는 과정에서 회복력의 감소가 관찰되었다. 이때 측정된 회복력의 최대값은 100%의 최대변형률에서 측정된 응력보다 약간 낮은 값을 나타냈으며 SPU11과 SPU12가 SPU13에 비해 큰 값을 보였고 SPU10의 경우는 T_g 이상의 온도에서 유지되는 동안에 회복력의 큰 감소가 관찰되었다. 관찰된 SPU

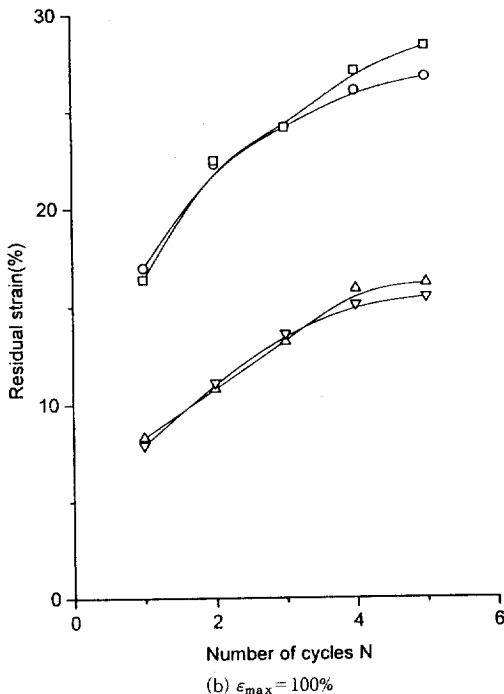
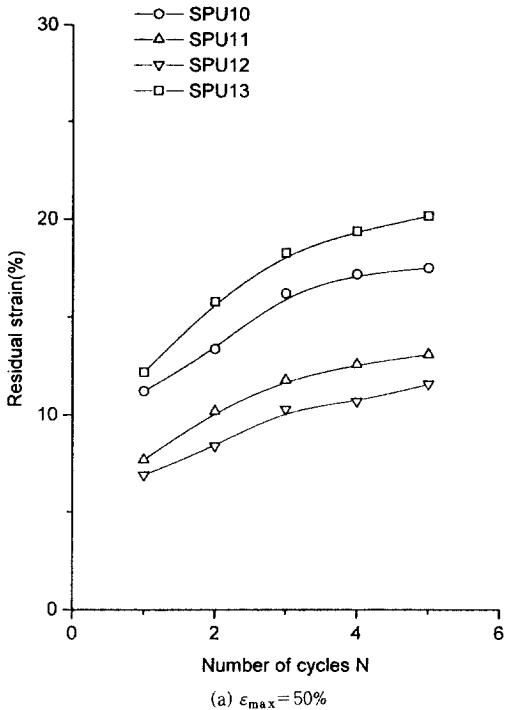


Figure 5. Dependence of residual strain on the number of cycling.

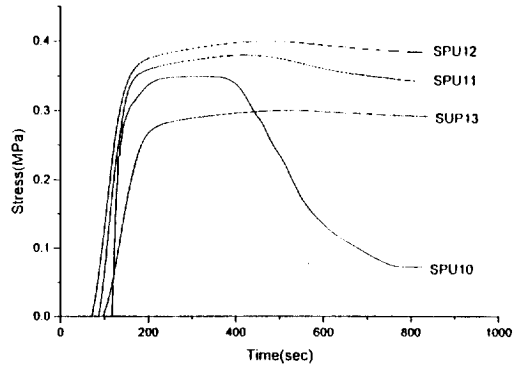


Figure 6. The relation of recovery stress and time during heating ($T_g - 20^\circ\text{C} \rightarrow T_g + 20^\circ\text{C}$).

의 회복력의 최대값은 변형에 의해 저장된 탄성에너지가 회복됨에 따라 회복력이 발생하기 때문에 100%의 최대변형률에서 나타난 응력에 비례하는 것으로 생각할 수 있다. 또한 SPU10의 경우에 나타난 시간의 경과에 따른 응력의 감소는 allophanate 가교가 존재하지 않아 hard segment의 흐름에 의한 것으로 판단된다. 그러나 SPU13은 회복력의 최대값이 SPU10에 비하여 작았지만 고온에서 유지하는 동안 회복력의 감소가 거의 관찰되지 않았다. 이는 allophanate 가교로 인하여 고온에서 hard phase가 안정하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

결론

NCO/OH의 값을 변화시켜 allophanate 가교시킨 SPU11, SPU12에서 soft segment의 유리전이온도는 allophanate 가교가 형성되지 못한 SPU10에 비해 약간 증가하였고 SPU13은 SPU12에 비해 오히려 감소하였다. 열기계적 반복실험을 통해서 SPU11과 SPU12가 다른 재료에 비해 반복됨에 따른 영구 변형이 작았고 응력-변형률 곡선의 기울기가 컸으며 최대변형률에서의 응력이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한 유리전이온도 이상으로 가열함에 따라 인가되는 회복력은 SPU12가 가장 컸으며 SPU13은 가장 작은 회복력을 보였다. 이러한 결과는 allophanate 가교가 형성됨에 따라 형성기억 성질이 어느 정도 향상되나 allophanate 가교가 상당히 증가할 경우 hard domain의 파괴에 의한 물리적 가교의

역할이 감소하여 형상기억 성질의 저하가 관찰된 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 논문은 1996년도 한국과학재단 (과제번호: 961-0803-026-2)의 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부로서 재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Irie, "Development and Application of Shape Memory Polymers"(Japanese), CMC, p. 24, 1989.
2. K. Nakayama, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **63**, 529 (1990).
3. T. Takahashi, N. Hayashi, and S. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1061 (1996).
4. H. Tobushi, S. Hayashi, and S. Kojima, *JSME Int. J.*, **35**, 296 (1992).
5. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", p. 45, Hanser/Gardener Publication, Cincinnati, 1994.
6. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", p. 26, Hanser/Gardener Publication, Cincinnati, 1994.
7. G. Spathis, M. Niaounakis, E. Kontou, L. Apekis, P. Pissis, and C. Christodoulides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 831 (1994).
8. W. Nierzwicki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 761 (1985).
9. L. Apekis, P. Pissis, C. Christodoulides, G. Spathis, M. Niaounakis, E. Kontou, E. Schlosser, A. Schönhals, and H. Goering, *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, **90**, 144 (1992).
10. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", p. 223, John Wiley, New York, 1986.
11. L. Morbitzer and H. Hespe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2697 (1972).
12. S. Abouzahr and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2695 (1984).