

형상기억 폴리에스테르에 관한 연구:

1. 지방족 폴리에스테르-경직사슬 폴리에스테르 블록공중합체의 형상기억능

최영진* · 김병규* · 정한모†

*부산대학교 고분자공학과, 울산대학교 화학과
(1997년 12월 10일 접수)

A Study on the Shape Memory Polyesters: 1. Shape Memory Characteristics of Aliphatic Polyester-Rigid Chain Polyester Block Copolymers

Young Jin Choi*, Byung Kyu Kim*, and Han Mo Jeong†

*Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-749, Korea
Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

†e-mail: hmjeong@uou.ulsan.ac.kr

(Received December 10, 1997)

요약: Polycaprolactone(PCL)과 poly(butylene terephthalate)(PBT)를 1,4-butane diol (BD) 존재 하에서 에스테르 교환반응을 시킨 후 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)로 사슬연장시키는 방법으로 PCL-PBT 블록공중합체를 효과적으로 합성할 수 있었다. PCL-PBT 블록공중합체는 PCL 블록의 녹는점 이상에서 결정-고무상 전이에 의한 탄성율의 큰 감소를 보였다. 에스테르 교환반응 정도가 커 PCL 블록의 결정화도가 작을수록 녹는점 이하에서의 탄성율은 감소하였으며, 녹는점 이상에서의 탄성율은 에스테르 교환반응 정도가 커 PBT 결정영역의 미세분산이 클수록 증가하였다. PCL-PBT 블록공중합체의 형상회복능은 에스테르 교환반응 정도가 커 PBT 결정영역의 미세분산이 클수록 증가하였으나, 과도한 에스테르 교환반응이 진행되면 오히려 감소하였다. 또 PCL 블록의 함량이 많을수록 형상회복력은 컸으며, PCL 블록의 결정성이 클수록 형상 고정능이 증가하였다.

ABSTRACT: Polycaprolactone (PCL)-poly(butylene terephthalate) (PBT) block copolymers were effectively synthesized through the transesterification reaction of PCL and PBT in the presence of 1,4-butane diol(BD) followed by the chain extension reaction with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI). The modulus of PCL-PBT block copolymer decreased sharply after the melting of PCL block on heating. As the degree of transesterification reaction was increased, the modulus below the melting temperature was decreased due to the reduced crystallinity of PCL block. Whereas, through the transesterification reaction, the modulus above the melting temperature was increased by the fine dispersion of PBT crystalline region which acts as a physical crosslinker. The shape memory effect of PCL-PBT block copolymer was increased as the content of PCL block was increased, and as the fine dispersion of PBT crystalline region was enhanced properly through transesterification. The shape fixity was increased as the crystallinity of PCL block was increased.

Keywords: PCL-PBT block copolymer, shape memory effect, transesterification.

서 론

형상기억 소재란 외부로부터의 열, 광, 혹은 화학 자극에 의해 형상의 변형 ↔ 회복을 반복할 수 있는 소재를 말한다. 열에 의한 형상회복능을 갖는 소재는 일정 온도에서 변형시키고 냉각한 후, 다시 재가열하게 되면 원래의 형상을 회복하게 된다. 형상기억 고분자 재료는 금속이나 무기 재료를 이용한 형상기억 재료에 비해 값이 싸고, 형상 회복이 가능한 변형량이 크고, 가공성이 좋은 장점을 가지고 있다.¹⁻³

형상기억 고분자 재료는 고분자 사슬의 흐름을 막으면서 형상을 기억하는 고정상과, 온도 변화에 따라 연화와 경화를 가역적으로 반복하는 가역상의 이상구조로 되어있다. 예를 들면, 트랜스-폴리이소프렌의 경우는 가교결합이 고정상의 기능을, ‘녹음 ↔ 결정화’ 현상을 보이는 결정상이 가역상의 기능을 하며,⁴ 스티렌-부타디엔 블록공중합체의 경우는 스티렌 블록이 고정상, 부타디엔 블록이 가역상 기능을 한다.⁵ 또, 폴리우레탄의 경우는 hard segment 혹은 가교 결합이 고정상의 역할을 하고 soft segment의 녹는점 (T_m) 혹은 유리전이온도 (T_g)를 전후한 ‘연화 ↔ 경화’ 현상을 가역상으로 이용한다.⁶

형상기억 고분자 재료는 배관, 구조물 등의 접속재료 혹은 실링재료,^{7,8} 혈관외과, 치과 등에서의 의료재료,^{9,10} 광기록매체, 자기기록 재생 장치 등의 광전자재료^{11,12} 등 다양한 용도로 이용되고 있으며, 새로운 용도 개발이 다양하게 진행되고 있는 신소재이다.

이러한 형상기억 고분자 재료의 합성과 이용에 관한 많은 특허들이 일본을 중심으로 출원되고 있으나, 이들 재료의 구조와 물성에 관한 체계적인 연구 결과의 공개된 자료는 대부분 폴리우레탄에 관한 것으로, S. Hayashi 등은¹³⁻¹⁵ soft segment의 T_g 를 전후한 ‘연화 ↔ 경화’ 현상을 가역상으로 이용한 폴리우레탄 형상기억수지에 관한 다수의 논문을 발표한 바 있으며, 본 연구실에서는 soft segment의 T_m 을 전후한 ‘연화 ↔ 경화’ 현상을 가역상으로 이용한 폴리우레탄 형상기억수지에 관한 연구결과를 발표한 바 있다.¹⁶

Polycaprolactone (PCL) 등 지방족 폴리에스테르를 soft segment로 하고, poly(butylene terephthalate) (PBT) 등 경직사슬 폴리에스테르를 hard segment로 하는 multiblock copolyester는 형상회복

능을 가짐이 일본의 특허 등에서 보고되어 있으나,¹⁷⁻¹⁹ 보고된 연구논문은 쉽게 찾을 수 없다. PCL-PBT 블록공중합체를 hard segment인 PBT의 T_m 이상에서 성형한 후, hard segment의 T_m (220 °C 부근)과 soft segment의 T_m (60 °C 부근) 사이의 온도에서 변형시킨 후 상온으로 급냉한 뒤, 다시 두 segment T_m 사이의 온도로 가열하면 애초 성형된 형상이 회복되며, 물리적 가교역할을 하는 hard segment의 양과 분산정도에 따라 형상회복 거동이 달라질 것으로 예측된다.

본 논문에서는 PBT와 PCL을 에스테르 교환반응시켜, 에스테르 교환반응 정도와 PBT 블록의 함량이 다른 여러 가지 PCL-PBT 블록공중합체를 합성하고, 이들의 형상기억 거동을 조사하였다.

실 험

고분자 및 시약. PBT는 LG 화학 제품으로 중량평균분자량 (M_w) 55000, 수평균분자량 (M_n) 25000인 것을 사용하였다. PCL은 Aldrich사의 $M_n=80000$ 인 것을 사용하였다. 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)는 한화BASF 우레탄사의 제품을, diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)는 국도화학사 제품을, 1,4-butanediol (BD), titanium (IV) butoxide (TBO), 1,1,2,2-tetrachloroethane, phenol 등은 Aldrich사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다.

에스테르 교환반응. 에스테르 교환반응은 Haake internal mixer (Rheocorder 9000)를 사용하여 254 °C, 100 rpm 조건에서 수행하였다. TBO를 에스테르 교환반응 촉매로, DGEBA를 사슬연장제로 사용한 에스테르 교환반응은 Table 1에 나타낸 구성으로 미리 정량한 PCL/PBT/TBO/DGEBA 혼합물을 mixer에 넣고 10분간 용융상태에서 에스테르 교환반응시켰다.¹⁹ 이에 반해 MDI를 사슬연장제로 사용한 경우는 두 단계로 에스테르 교환반응을 수행하였다. 즉, Table 2에 나타낸 구성으로 미리 정량한 PCL/PBT/TBO/BD 혼합물을 mixer에서 10분간 용융상태에서 에스테르 교환반응시킨 후,²⁰ 다시 MDI를 첨가하여 10~40분간 사슬연장 반응을 시켰다.²¹

Table 1. Formulation for the Melt Transesterification of PCL and PBT, and Tensile Properties After Transesterification

run number	feed by weight				tensile properties	
	PCL	PBT	TBO	DGEBA	tensile strength (MPa)	elongation at Break (%)
P70	70	30	-	-	6.3	12.0
P70-TB1	70	30	0.1	-	12.5	3.7
P70-TB2	70	30	0.3	-	12.3	4.0
P70-TB3	70	30	0.5	-	9.3	4.1
P70-DG1	70	30	-	2	16.5	7.0
P70-DG2	70	30	-	4	15.0	6.3
P70-DG3	70	30	-	6	11.4	4.4
P70-TD1	70	30	0.1	2	14.5	4.6
P70-TD2	70	30	0.1	4	15.4	5.7
P70-TD3	70	30	0.1	6	16.0	7.2

Table 2. Formulations for the Synthesis of PCL-PBT Block Copolymers and Their Intrinsic Viscosities

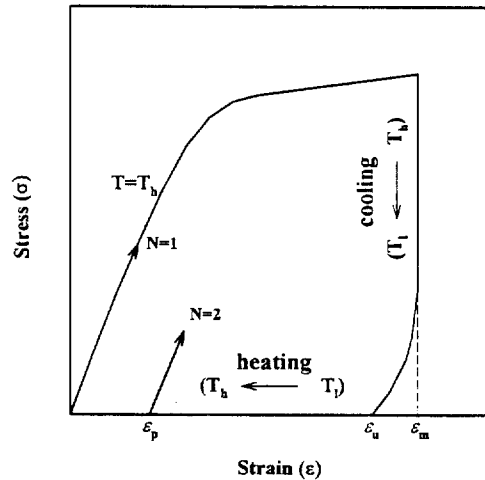
run number	feed by weight					reaction time ^a (min)	[η] (dL/g)
	PCL	PBT	TBO	BD	MDI		
C70	70	30	-	-	-	10	1.45
C70-BD1	70	30	0.1	0.2	0.6	10	1.01
C70-BD2	70	30	0.1	0.5	1.5	10	1.31
C70-BD3	70	30	0.1	1.0	3.0	10	0.98
C70-DT2	70	30	0.1	1.0	3.0	20	1.61
C70-DT3	70	30	0.1	1.0	3.0	40	0.50
C40-BD2	40	60	0.1	0.5	1.5	10	0.68
C60-BD2	60	40	0.1	0.5	1.5	10	0.75
C80-BD2	80	20	0.1	0.5	1.5	10	1.10

^a After MDI feeding.

분석 및 측정. 적외선 분광분석은 PCL-PBT 블록공중합체를 압축성형 방법으로 필름상으로 만든 후, Nicolet사의 FT-IR 분광계 (Impact III)로 수행하였다.

합성한 PCL-PBT 블록공중합체의 고유점도, [η]는 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol (중량비 4/6) 혼합용매를 사용하여 30 °C에서 측정하였다.

열적 성질은 시차주사열량계 (TA Instruments, DSC-2100)를 사용하여 조사하였다. 각 시료를 20 °C/min로 승온시키면서 PCL segment의 녹는점 (T_{mCL}), 녹음열 (ΔH_{mCL}), PBT의 녹는점 (T_{mBT}), 녹음열

**Figure 1.** Stress-strain relationship in thermomechanical cycle.

(ΔH_{mCL})을 측정하였다.

인장물성, 동적·기계적 성질, 열·역학 사이클 시험에 의한 형상기억능 측정 등 기계적 물성의 측정을 위한 시편은 에스테르 교환반응시킨 시료를 잘게 부순 뒤 260 °C에서 압축성형하였다.

인장물성은 만능시험기 (UTM, Tinius Olsen 1000)로 압축성형한 폭 0.5 cm, 길이 3 cm, 두께 0.1 cm인 시편을 사용하여, 인장속도 50 mm/min로 측정하였다.

동적·기계적 성질은 Rheometrics사의 dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA)를 사용하여 측정하였다. 측정시편은 폭 1 cm, 길이 1.8 cm, 두께 0.1 cm로 압축성형하여 만들었다. 제작된 시편을 bending mode에서 3 °C/min의 속도로 승온하면서 1.1 Hz로 측정하였다.

PCL-PBT 블록공중합체의 형상기억능은 UTM에 가열·향온 장치를 부착하고, 인장시편으로 열·역학 사이클 실험을 수행하여 평가하였다. 열·역학 사이클 실험의 응력-변형 관계를 Fig. 1에 나타내었다. 즉, 65 °C (T_2)에서 50 mm/min로 100% 변형 (ϵ_m)을 준 후, 공기를 불어넣어 25 °C (T_1)로 냉각한다. 25 °C에서 5분간 머문 후 외부응력을 제거하면, 변형이 감소하여 ϵ_0 가 된다. 이어서 다시 65 °C까지 가열한 후, 10분간 향온을 유지하면 변형이 회복되면서 ϵ_p

에 도달하게 된다. 이것이 열·역학 사이클의 1회 (N = 1)에 해당하며, 이어 동일한 방법으로 열·역학 사이클 실험을 3회 반복하였다.

결과 및 고찰

에스테르 교환반응. 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄 등을 고온에서 용융블렌딩하면 관능기 사이에 교환반응이 일어나 블록공중합체가 생성되며,²²⁻²⁵ 에스테르 교환반응에서는 TBO가 반응촉진 촉매로 작용함이 잘 알려져 있다.^{19,26} 상압에서 용융상태에서 에스테르 교환반응시키는 경우 에스테르 교환반응과 함께 사슬절단이 수반되어 물성의 감소가 초래되며,²² 이러한 물성감소를 최소화하기 위하여 DGEBA를 사슬연장제로 사용하는 특허가 출원된 바 있다.¹⁹ 따라서 본 연구에서는 우선 TBO를 에스테르 교환반응의 촉매로, DGEBA를 사슬연장제로 사용하여, 254 °C에서 10분간 용융상태에서 에스테르 교환반응시켜, PCL-PBT 블록공중합체의 합성을 시도하였으며, 반응물의 인장특성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 P70의 신도값이 PCL과 PBT의 중량평균값 (Table 4 참조)에 비해 크게 음의 편차를 보이고 있음을 볼 수 있으며, 이는 두 고분자의 상용성이 좋지 못함을 보여준다. 즉, 이는 PBT와 poly(butylene adipate) (PBA)가 상용성이 좋지 못하여, 용융상태에서 접촉계면의 면적이 넓지못해 충분한 에스테르 교환반응이 진행되지 못하고, 쉽게 부식지는 상용성이 좋지 못한 블렌드물이 얻어졌다는 결과와 일치한다.²⁰ DGEBA를 사슬연장제로 사용한 경우 약간의 신도값의 증가가 관찰되나, 형상기억소재로 이용하기에는 신도값이 너무 작고, 형상기억능도 갖지 못함을 관찰하였다.

두 고분자 사이의 상용성이 좋지 못하여 교환반응의 진행이 느린 경우 상용화제를 첨가하면 접촉 계면이 증가하여 교환반응 속도가 증가함을 관찰할 수 있다.²⁷ PBT/PBA의 에스테르 교환반응계에 BD를 첨가하면 에스테르 교환반응이 촉진됨이 보고된 바 있으며,²⁰ 이는 BD의 상용화 촉진효과에 기인하는 것으로 유추된다. 따라서 본 연구에서는 소량의 BD 존재 하에서 에스테르 교환반응을 진행시킨 후, BD에 의한 분자량 감소를 MDI로 사슬연장시켜 상쇄시키는 방법으

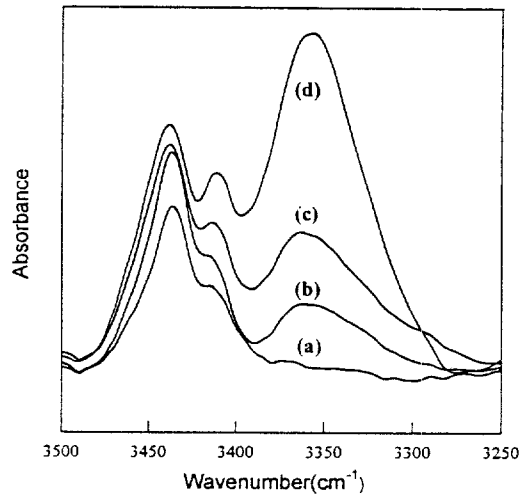


Figure 2. FT-IR spectra in 3250~3500 cm^{-1} region of (a) C70, (b) C70-BD1, (c) C70-BD2, and (d) C70-BD3.

로 PCL-PBT 블록공중합체를 합성하였다 (Table 2 참조).

Fig. 2에 BD/MDI 중량비를 3으로 고정하고 양을 증가시키는 경우 3250~3500 cm^{-1} 영역에서 FT-IR 스펙트럼의 변화를 도시하였다. BD와 MDI의 양이 증가함에 따라 3350 cm^{-1} 부근의 우레탄기의 -N-H 특성 띠가 증가함을 볼 수 있으며, 이는 MDI가 사슬연장제로 효과적으로 작용하고 있음을 보여준다.

Table 2에서 $[\eta]$ 값이 거의 대부분 0.70 dL/g 이상의 값을 가짐을 볼 수 있으며, 이는 본 실험의 사슬연장 반응에서 분자량 감소가 크지 않음을 보여준다. C70, C70-BD1, C70-BD2, C70-BD3의 $[\eta]$ 값을 비교해 보면, TBO, BD, MDI 등을 사용한 경우, C70에 비해 분자량이 감소하며, BD와 MDI의 사용량이 증가함에 따라 블록공중합체의 분자량이 증가했다가 감소함을 보여준다. 또 C70-BD3, C70-DT2, C70-DT3의 결과는 반응시간이 증가함에 따라 서로 분자량이 증가했다가 감소함을 보여준다.

열적 성질. 두 종류의 폴리에스테르를 용융상태에서 에스테르 교환반응시키는 경우, 에스테르 교환반응이 진행되어 각 블록의 길이가 감소하면서 randomness가 증가함에 따른 녹는점과 녹음열의 감소가 일반적으로 관찰된다.^{22,26} Table 3에 PCL과 PBT를

Table 3. Thermal Properties of PCL, PBT, and Copolyesters

samples	T_{mCL} (°C)	ΔH_{mCL} (cal/g-PBT)	T_{mBT} (°C)	ΔH_{mBT} (cal/g-PBT)
PCL	64.7	18.8	-	-
PBT	-	-	225.5	16.2
C70	60.7	18.6	223.8	15.9
C70-BD1	60.5	16.4	221.5	14.1
C70-BD2	60.2	13.8	219.2	13.9
C70-BD3	38.0	5.6	171.7	9.1
C70-DT2	36.4	5.2	170.5	8.8
C70-DT3	-	-	-	-
C40-BD2	53.5	5.5	217.8	15.2
C60-BD2	58.7	10.8	218.9	10.0
C80-BD2	59.5	17.9	219.3	11.4

에스테르 교환반응시키는 경우 각 성분의 녹는점과 녹음열의 변화를 나타내었다. C70에 비해 BD와 MDI의 양이 증가하는 경우 각 성분의 녹는점과 녹음열들이 감소함을 볼 수 있으며, 이는 에스테르 교환반응 정도의 증가를 나타낸다. 또, 에스테르 교환반응 시간이 증가함에 따라 녹는점과 녹음열이 크게 감소하여, C70-DT3의 경우는 뚜렷한 녹음거동을 관찰할 수 없었다. 이러한 결과들은 BD와 MDI의 양, 에스테르 교환반응 시간 등을 변수로 에스테르 교환반응 정도를 적절히 조절할 수 있음을 보여준다.

인장 물성. Table 4에 PCL, PBT, 에스테르 교환 반응물 등의 상온에서의 기계적 성질들을 나타내었다. C70-BD1은 C70에 비해 강신도 값이 크게 증가함을 볼 수 있다. 이는 C70은 에스테르 교환반응이 진행되지 못한 두 고분자의 비상용 블렌드계인데 반해 C70-BD1은 에스테르 교환반응에 의해 블록공중합체의 형성이 진행된 물질임을 보여준다. C70-BD1, C70-BD2, C70-BD3에서 BD와 MDI의 함량을 증가시키는 경우, 큰 변형물성인 강신도는 대체적으로 증가하는 경향을 보이는데 반해, 작은 변형물성인 항복강도, 탄성률, 경도 등은 감소하는 경향을 보이고 있다. 또, 반응시간이 증가함에 따라 (C70-BD3, C70-DT2, C70-DT3) 항복강도, 탄성률, 경도의 감소 경향이 뚜렷하며, 신도는 C70-DT2에서 최대값을 보인다. 이러한 결과들은 에스테르 교환반응에 의해 블록공중합체의 형성이 진행됨에 따라 강신도는 향상되며, 항복강도, 탄성률, 경도 등은 감소

Table 4. Mechanical Properties of PCL, PBT, and Copolyesters

samples	elongation at break (%)	tensile strength (MPa)	yield strength (MPa)	10% tensile modulus (MPa)	shore A hardness
PCL	1508	34.5	13.6	54	97
PBT	20	41.7	- ^a	168	99
C70	12	6.3	- ^a	60	98
C70-BD1	405	14.0	13.0	120	95
C70-BD2	677	18.1	11.9	108	93
C70-BD3	700	14.8	8.6	70	86
C70-DT2	1079	17.1	6.3	40	79
C70-DT3 ^b	-	-	-	-	32
C40-BD2	533	20.3	17.4	127	98
C60-BD2	600	19.2	13.2	121	97
C80-BD2	694	16.4	10.8	102	91

^a No yield point, ^b Too weak to measure tensile properties.

함을 보여주며, 반응정도가 지나치게 과도한 경우는 모든 물성의 감소가 일어남을 보여준다. 에스테르 교환반응이 진행됨에 따른 항복강도, 탄성률, 경도 등의 감소는 연속상 고분자 성분인 PCL의 결정화도의 감소 (Table 3 참조)가 주요 원인으로 생각된다.¹⁶ PCL과 PBT의 상대적 함량의 변화 (C40-BD2, C70-BD2, C60-BD2, C80-BD2)에 따라서는 PCL의 함량이 증가함에 따라 신도를 제외한 모든 물성이 감소하는 경향을 보이고 있다.

동적·기계적 성질. Fig. 3에 PCL과 PBT의 상대적 함량의 변화에 따른 동적·기계적 성질의 변화를 나타내었다. PBT의 경우 50 °C 부근에서 유리전이에 의한 인장저장탄성률 (E')의 감소, $\tan \delta$ 의 증가를, PCL의 경우는 60 °C 부근에서 녹음에 수반되는 E' 의 큰 감소와 $\tan \delta$ 의 큰 증가를 관찰할 수 있다. 블록공중합체들이 PCL의 녹는점 이상에서 일정한 E' 값이 유지되는 고무상 평탄영역을 형성하는 것은 PBT 결정영역이 물리적 가교 역할을 하기 때문이며, 고무상 평탄영역에서 E' 값의 크기가 PBT의 함량이 증가함에 따라 커짐을 볼 수 있다. PCL과 PBT를 에스테르 교환반응시킨 경우 PBT의 $\tan \delta$ 가 작아지면서 40 °C 이하에서의 $\tan \delta$ 값이 PBT나 PCL보다 커짐을 볼 수 있는데, 이는 블록공중합체가 생성됨에 따라 PCL과 PBT의 상용성이 증대되면서 damping이 낮은 온도 범위로 이동하면서 넓은 온도

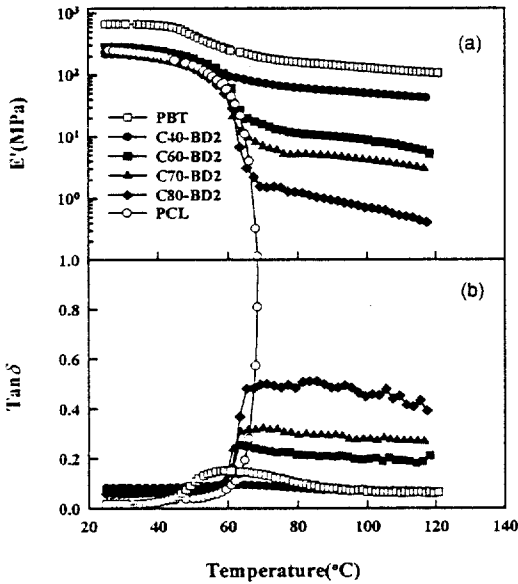


Figure 3. Effect of PCL content on the dynamic mechanical properties: (a) tensile storage modulus, (b) $\tan \delta$.

에 걸쳐 나타나기 때문으로 생각된다. PCL-PBT 블록공중합체는 PBT의 녹는점 이상에서 성형이 가능하며, 성형된 블록공중합체를 고무상 평탄영역에서 변형을 준 후 상온으로 냉각시키면 변형된 형상이 유지되나, 이를 다시 고무상 평탄온도 영역으로 가져가면 원래 성형된 형상이 회복되며, 이러한 형상기억능을 이용할 수 있다. 따라서 결정-고무상 전이온도 이하에서는 큰 탄성율을 가질수록 사용시 형상유지능이 커지게 되며, 전이온도 이상에서 탄성율이 작을수록 변형조작이 용이하게 된다. 보통 전이온도 전후의 탄성율 변화폭은 10~1000배 수준으로 보고되고 있다.^{13,16} 또 E' 의 변화가 좁은 온도 범위에서 예리하게 일어날수록 온도에 감응하는 재료로서의 응용성이 커지게 된다.

Fig. 4에 에스테르 교환반응에 사용한 BD와 MDI의 양의 변화에 따른 동적·기계적 성질의 변화를 도시하였다. BD와 MDI의 사용량이 증가하여 에스테르 교환반응 정도가 증가함에 따라 결정-고무상 전이온도 이하에서의 E' 값은 감소하고, 전이온도 이상에서의 E' 값은 증가함을 볼 수 있다. 전이온도 이하에서의 E' 값의 감소는 연속상 성분인 PCL의 결정화도 감소가 중요 원인으로 생각되며, 전이온도 이

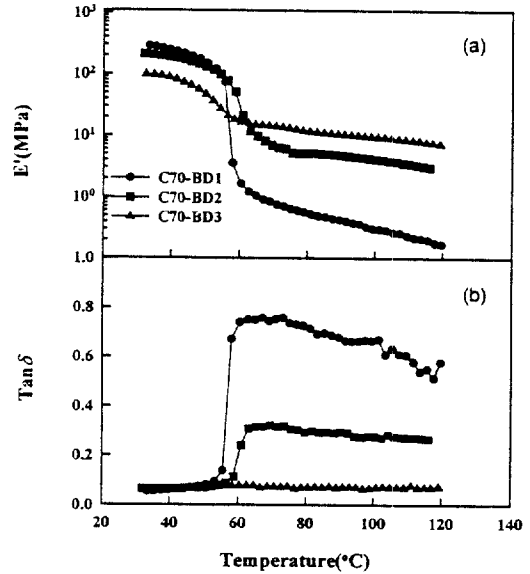


Figure 4. Effect of BD and MDI content on the dynamic mechanical properties at fixed BD/MDI (1/3) weight ratio: (a) tensile storage modulus, (b) $\tan \delta$.

상에서의 E' 의 증가는 에스테르 교환반응이 진행됨에 따라 PBT 결정영역이 미세하게 골고루 분산되면서 물리적 가교역할을 효과적으로 하기때문으로 생각된다.

Fig. 5에는 에스테르 교환반응 시간에 따른 동적·기계적 성질의 변화를 도시하였는데, 시간이 증가함에 따라 결정-고무상 전이온도 이하에서의 E' 값은 감소하고, 전이온도 이상에서의 E' 값은 증가함을 볼 수 있다. 이는 앞에서와 같이 각각 PCL의 결정화도의 감소, PBT 블록의 미세분산에 기인하는 것으로 생각된다.

형상기억능. PCL-PBT 블록공중합체의 형상기억능을 조사하기 위하여 Fig. 1에 도식화하여 나타낸 바와 같은 열·역학 사이클 실험을 수행하였다.

Fig. 6에 BD와 MDI 사용량 변화에 따른 열·역학 사이클 실험결과를 조사하였는데, BD와 MDI의 사용량이 증가하여 에스테르 교환반응 정도가 증가함에 따라 ϵ_w/ϵ_m 값과 ϵ_0 가 감소하고, 두 번째 사이클에서 응력-변형 곡선의 기울기의 증가가 뚜렷해짐 볼 수 있다. ϵ_w/ϵ_m 값은 고무상 상태에서의 변형이 냉각 후 유지되는 형상고정능의 척도로, 변형된 형상의 고

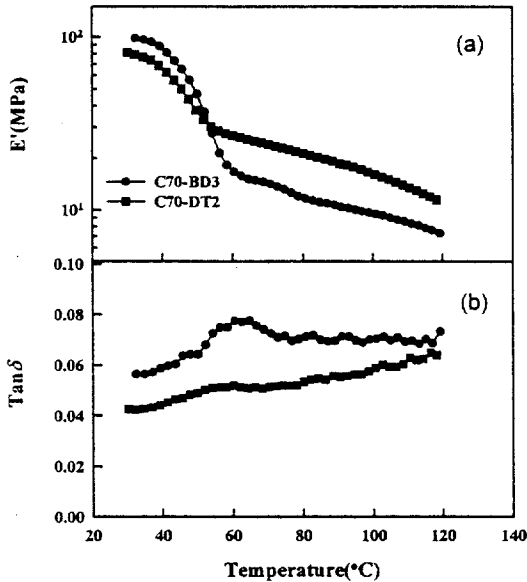


Figure 5. Effect of transesterification time on the dynamic mechanical properties: (a) tensile storage modulus, (b) $\tan \delta$.

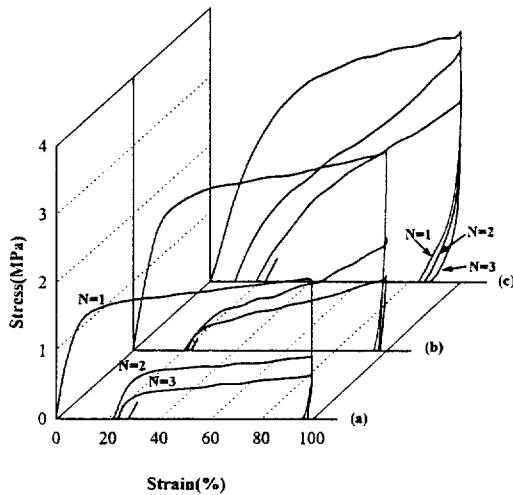


Figure 6. Effect of BD and MDI content on the cyclic tensile behavior at fixed BD/MDI (1/3) weight ratio: (a) C70-BD1, (b) C70-BD2, (c) C70-BD3.

정능이 좋을수록 1에 가까운 값을 가지게 된다.^{13,16} 변형된 형상의 고정능은 결정-고무상 전이온도 이하에서의 탄성률이 클수록 큰 값을 가지는 것으로 보고

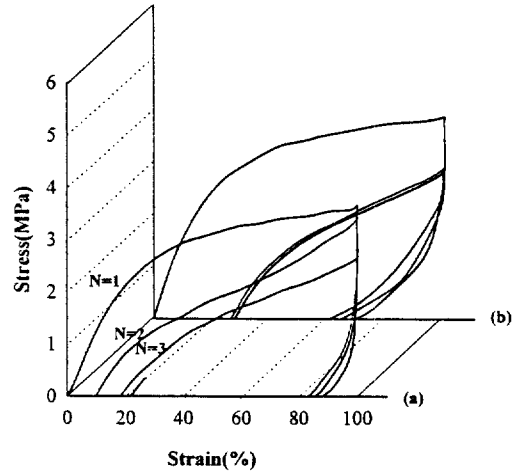


Figure 7. Effect of transesterification time on the cyclic tensile behavior: (a) C70-BD3, (b) C70-DT2.

된 바 있으며,^{16,28} C70-BD3의 형상고정능의 감소는 PCL의 결정화도 감소와 이에 따른 탄성률의 감소가 중요 원인으로 생각된다. 또, BD나 MDI의 사용량이 증가함에 따른 ϵ_p 의 감소는 물리적 가교역할을 하는 PBT 결정영역이 미세 분산될수록 효과적인 가교점 역할을 하여 애초 형상의 회복에 효과적으로 작용하기 때문으로 생각된다.

첫 번째 인장에 비해 두 번째 인장시의 응력-변형 곡선의 기울기가 증가하는 cycle hardening 현상은 첫 번째 인장시 이루어진 사슬의 배향중 일부가 회복되지 못함에 기인한다.²⁸ 따라서 Fig. 6의 결과는 에스테르 교환반응 정도가 커 물리적 가교점이 미세 분산될수록 잔류 배향의 정도가 증가함을 보여준다.

Fig. 7에는 에스테르 교환반응 시간변화에 따른 열·역학 사이클 실험결과를 도시하였는데, 시간이 증가함에 따라 ϵ_w/ϵ_m 값이 감소하고, ϵ_p 값이 증가하는 경향을 보이고 있다. ϵ_w/ϵ_m 값의 감소는 결정-고무상 전이온도 이하에서의 PCL 결정화도의 감소에 따른 탄성률 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 한편 에스테르 교환반응 정도의 증가에 따른 ϵ_p 값의 증가는 Fig. 6의 결과와는 다른데, 이는 물리적 가교점의 적절한 미세 분산이 형상기억능에 긍정적이나 과도한 에스테르 교환반응으로 상분리 정도가 감소하면 오히려 부정적 영향을 줄 수 있음을 보여준다.

Fig. 8에는 PCL의 함량 변화에 따른 열·역학 사

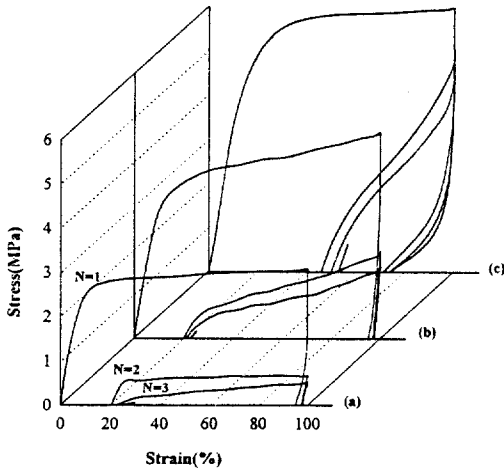


Figure 8. Effect of PCL content on the cyclic tensile behavior: (a) C80-BD2, (b) C70-BD2, (c) C40-BD2.

이 실험결과를 도시하였는데, PCL의 함량이 감소함에 따라 ϵ_w/ϵ_m 값이 감소하고, ϵ_p 값이 증가함을 볼 수 있다. PCL의 함량이 적을수록 결정-고무상 전이온도 이하에서의 탄성을 값은 큰데 (Table 4 참조) 비해, PCL의 결정화도는 작음 (Table 3 참조) 을 고려하면 형상고정능은 전이온도 이하에서의 탄성율보다는 PCL의 결정화도에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 결정-고무 전이온도 이상에서의 형상회복능은 사슬의 마이크로 브라운운동에 의한 엔트로피 탄성에 기인하므로,²⁸ 마이크로 브라운운동에 기여하는 사슬의 양이 많을수록 회복정도가 클 것으로 예측된다. 따라서 PCL의 함량이 적은 경우 ϵ_p 값의 증가는 엔트로피 탄성이 작음을 한 원인으로 생각된다. 또 PBT 결정영역이 과다한 경우 연신에 의해 PBT 결정영역의 배향이 커지며, 이 배향은 PBT의 녹는점 이하에서는 회복되지 않는다. 따라서 PCL 함량이 적은 경우 ϵ_p 의 증가나, 두 번째 인장시 응력-변형 곡선 기울기의 큰 증가는 PBT 사슬의 배향도 증가가 중요 원인으로 생각된다.

결 론

PCL과 PBT를 BD 존재 하에서 에스테르 교환반응시킨 후, MDI로 사슬연장시키는 방법으로 다양한 블록 길이의 PCL-PBT 블록공중합체를 합성한 결

과,

1) PCL-PBT 블록공중합체는 녹음 \leftrightarrow 결정화 거동을 보이는 PCL 블록을 가역상으로, PBT 블록을 고정상으로 하는 형상기억 소재로 이용될 수 있음을 알았다.

2) PCL-PBT 블록공중합체의 형상회복능은 PCL 블록의 함량이 많고 결정화도가 클수록, 물리적 가교점 역할을 하는 PBT 블록이 상분리를 유지한 채 미세 분산될수록 증가하였다.

3) 형상고정능은 PCL 블록의 결정화도가 높을수록 좋았다.

감사의 글: 이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. S. Hayashi, *Int. Prog. Urethanes*, **6**, 90 (1993).
2. A. Hirata, *Kobunshi*, **38**, 843 (1989).
3. K. Sugimoto, *Plastics Age*, June, 165 (1989).
4. M. Ishii, *Plastics Age*, June, 158 (1989).
5. M. Karouji and A. Hirata, *Plastics Age*, June, 173 (1989).
6. S. Hayashi, *Plastics Age*, June, 169 (1989).
7. Japan Kokai Tokkyo, 57-186717 (1982).
8. Japan Kokai Tokkyo, 61-235670 (1986).
9. Japan Kokai Tokkyo, 62-102757 (1987).
10. Japan Kokai Tokkyo, 63-238880 (1988).
11. Japan Kokai Tokkyo, 60-45953 (1985).
12. Japan Kokai Tokkyo, 63-168828 (1988).
13. H. Tobushi, S. Hayashi, and S. Kojima, *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu*, **A57**, 2760 (1991).
14. H. Tobushi, S. Hayashi, and S. Kojima, *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu*, **A60**, 1676 (1993).
15. H. Tobushi, S. Hayashi, and P. Lin, *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu*, **A60**, 1676 (1993).
16. S. Y. Lee, B. K. Kim, and M. Xu, *Polymer*, **37**, 5781 (1996).
17. Japan Kokai Tokkyo, 4-50353 (1992).
18. Japan Kokai Tokkyo, 2-239930 (1990).
19. Japan Kokai Tokkyo, 4-300955 (1992).
20. H. Tsai, H. Li, S. Chang, and H. Yu, *Polym. Bull.*, **27**, 141 (1991).
21. R. W. M. Van Berkel, S. A. G. De Graff, F. J.

- Huntjens, and C. M. F. Vrouenraets, "Development in Block Copolymer", ed. by I. Goodman, p. 261, Applied Science Publisher, London, 1985.
22. A. Golovoy, M.-F. Cheung, K. R. Carduner, and M. J. Rokosz, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1226 (1989).
23. M. Shuster, M. Narkis, and A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1383 (1994).
24. T. O. Ahn, S. Jung, J. Lee, and H. M. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2363 (1997).
25. R. Yamadera and M. Murano, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2259 (1967).
26. D. M. Miley and J. Runt, *Polymer*, **33**, 4643 (1992).
27. T. O. Ahn, S. Lee, H. M. Jeong, and K. Cho, *Angew. Makromol. Chem.*, **192**, 133 (1991).
28. H. Tobushi, S. Hayashi, and S. Kojima, *JSME Intern. J.*, **35**, 296 (1992).