

## 형상기억능을 갖는 polyethylene terephthalate-polyethylene glycol 공중합체를 이용한 laminate 복합재료의 제조 ( I )

차상혁, 박명주\*, 정용찬\*, 조재환\*\*, 전병철  
수원대학교 고분자공학과, \*화학과, \*\*건국대학교 섬유공학과

## Preparation of composite laminate utilizing shape memory polyethylene terephthalate-polyethylene glycol copolymer ( I )

Sang Hyuk Cha, Myung Ju Park\*, Yong-Chan Chung\*, Jae Whan Cho\*\*, Byoung Chul Chun  
Department of Polymer Engineering, \*Department of Chemistry, The University of Suwon,  
Kyonggi-do, \*\*Department of Textile Engineering, Konkuk University, Seoul, Korea

### 1. 서 론

최근 지능재료에 관한 연구가 형상기억합금, 반도체 재료, 의료용 재료, 고분자 재료 등에서 활발히 이루어지고 있다. 지능재료 중 형상기억재료는 형상기억, 형상고정, 충격흡수 등의 효과를 갖기 때문에 열적, 역학적, 전기적 및 자기적(magnetic) 자극을 감지함으로써 형상, 위치, 탄성계수, damping, 마찰 등의 특성변화를 통하여 응답을 할 수 있어 응용이 다양하다. 형상기억고분자의 경우 가볍고 형상회복률이 높으며 가공성이 우수한 장점을 가지고 있다. 또한  $T_g$  근처에서 높은 damping 효과를 가지므로 laminate 복합재료의 적용에 적합한 것으로 알려져 있다. 본 연구는 laminate 복합 재료를 제조하기 위한 기초 연구로서 형상기억능을 갖는 polyethylene terephthalate (PET)-polyethylene glycol(PEG) 공중합체를 수지로 적용하기 위한 실험을 진행하였다. 또한 maleic anhydride, glycerine, d-sorbitol을 가교제로 첨가하여 가교제의 종류에 따른 기계적물성, 형상기억능 및 damping 효과를 분석하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 공중합체의 합성

PET 중합은 dimethyl terephthalate(DMT)를 이용하여 중합반응기(Go Do Engineering사)에서 행하였으며, PEG를 사용하여 일반적인 용융축합 방법으로 PET 공중합체를 합성하였고 가교제로 maleic anhydride, d-sorbitol, glycerine를 첨가하여 합성하였다. Scheme 1에 반응 메카니즘을 설명하였다.

#### 2.2 기계적·동역학적 성질 측정

기계적 물성 측정을 위한 시편은 각 시료의  $T_m + 30^\circ\text{C}$ 의 온도에서 두께 1mm, 폭 5mm의 sheet 형태로 압축성형하였다. 인장물성은 UTM(Lloyd Instrument, LR 50K)

을 사용하였고, 동역학적 성질은 Rheometric Scientific사의 dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA mark IV)를 사용하여 측정하였다.

### 2.3 형상기억능 측정

형상기억능 측정을 위한 시편은 인장물성 측정과 조건을 같이하였으며 UTM에 온도 조절이 가능한 thermal chamber를 부착하고 형상기억 실험을 수행하였다. 형상고정능은 시편을  $T_g$  이상  $T_m$  이하의 온도에서 100% 연신 후 1분간 고정된 후, 다시  $T_g$ 이하의 온도에서 30분간 방치 후 측정하였다. 또한 형상회복능은 형상고정능을 측정한 후  $T_g$  이상  $T_m$  이하의 온도에서 10분간 방치한 후 길이 변화를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 기계적 물성

인장특성의 경우 가교제가 첨가될수록 전반적으로 인장강도는 증가하고 파단신율은 감소하는 경향을 나타내었다(Table 1). 이 것은 가교제의 첨가로 인해 공중합체의 가교된 부분이 변형에 큰 저항으로 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.2 동역학적 성질

Figure 1, 2에 각 시편의 storage modulus와  $\tan \delta$  값을 나타내었다. Glycerine이 첨가된 시편은  $T_g$  영역과 modulus의 증가를 관찰할 수 있고, 또한 각 시편의  $T_g$  영역에서  $\tan \delta$  값이 70% 가량 증가하는 경향을 나타내었다. D-sorbitol이 가교제로 첨가된 시편의 경우  $T_g$  전후로  $\tan \delta$  값의 peak가 넓어지는 경향을 볼 수 있는데, 이것은 공중합체에 비교적 긴 사슬을 갖는 d-sorbitol이 첨가되어 사슬의 유연성을 향상시킨 결과로 사료된다. Maleic anhydride가 첨가된 시편은  $\tan \delta$  값의 변화가 가장 적음을 알 수 있다. 또한 모든 시편에서 80°C 이상에서 peak가 나타나는 현상은 측정하는 동안에 공중합체가 재결정화를 일으키면서 나타낸 결과로 사료된다.

### 3.3 형상기억 효과

형상기억능 실험 결과 가교제를 첨가한 시편의 경우 형상고정능은 소폭 감소하였고, 형상기억능은 크게 증가하는 경향을 나타내었다(Figure 3). 이 것은 가교된 부분이 soft segment의 회복에 영향을 미친 결과로 사료되며, 물리적인 가교역할을 하는 결정영역과 화학적으로 가교된 부분이 hard segment 역할을 동시에 수행하여 형상기억능을 향상시킨 것으로 사료된다. 이와 같은 가교제의 첨가에 따른 영향은 형상기억 실험을 반복할수록 뚜렷하게 나타나는데, 이 것은 가교점의 미세분산과 반복되는 응력방향으로의 각 segment 사슬의 소성변형을 방지하기 때문인 것으로 사료된다.

## 4. 결론

Laminate 복합재료에 적용되는 수지를 제조하기 위한 기초연구로써 우수한

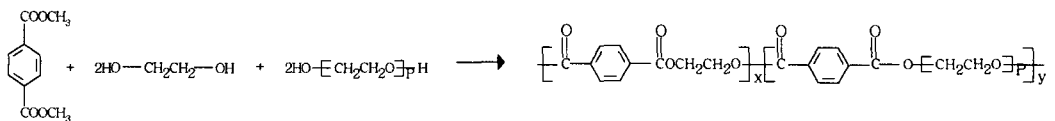
damping 효과를 갖는 것으로 알려진 형상기억 고분자를 이용한 실험을 진행하였다. PET-PEG 공중합체에 glycerine, d-dorbitol, maleic anhydride를 가교제로 첨가한 결과 보다 우수한 형상기억능과 damping 효과를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구를 통해 합성된 시편을 laminate 복합재료에 적용할 경우  $T_g$ 의 조절이 가능하고 높은 damping 효과를 갖는 복합재료의 제조가 가능하므로 진동제어 제품으로의 응용이 가능할 것으로 사료된다.

### 5. 참고문헌

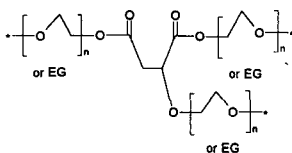
- 1) Y. Choi, B. Kim, H. Jeong, *Polymer(Korea)*, **22**, 131 (1998)
- 2) S. Y. Lee, B. K. Kim and M. Xu, *Polymer*, **37**, 5781 (1996)
- 3) M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos and J. M. perena, *Polymer*, **41**, 9265 (2000)
- 4) Z. G. Wei, R. Sandstrom, *J. Materials Science*, **33**, 3763 (1998)

Table 1. Basic characterizations of PET-PEG copolymer prepared in this study

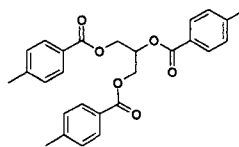
| Sample code | PEG (mol%) | PEG M.W. (g/mol) | Cross-link agent (mol%) | Maximum stress (N/mm <sup>2</sup> ) | Strain at break (%) |
|-------------|------------|------------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| E200-20     | 20         | 200              | -                       | 5.9                                 | 1122                |
| G-15        | 20         | 200              | glycerine 1.5           | 16.5                                | 317                 |
| G-25        | 20         | 200              | glycerine 2.5           | 19.6                                | 48                  |
| M-15        | 20         | 200              | maleic anhydride 1.5    | 9.1                                 | 832                 |
| M-25        | 20         | 200              | maleic anhydride 2.5    | 9.1                                 | 770                 |
| S-15        | 20         | 200              | d-sorbitol 1.5          | 14.4                                | 805                 |
| S-25        | 20         | 200              | d-sorbitol 2.5          | 14.3                                | 632                 |



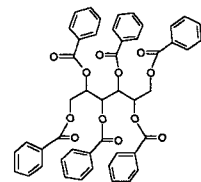
(a) PET-PEG copolymer



(b) Maleic anhydride



(c) Glycerine



(d) D-sorbitol

Scheme 1. Synthetic scheme of PET-PEG copolymers.

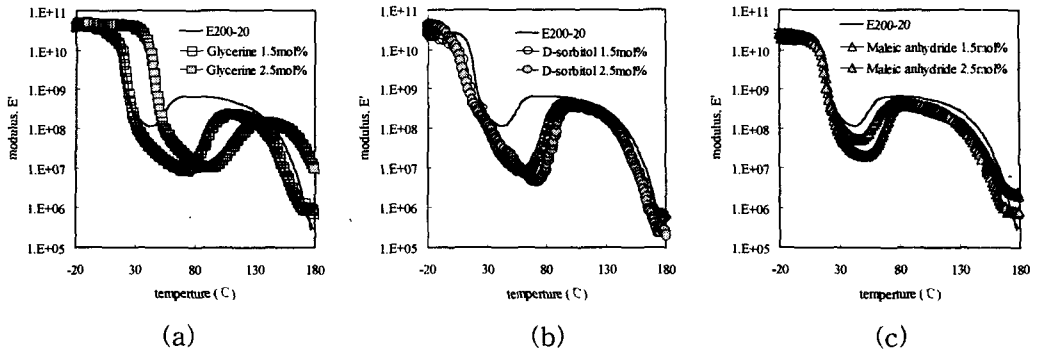


Figure 1. Storage modulus of PET-PEG copolymer cross-linked by (a) glycerine, (b) d-sorbitol, (c) maleic anhydride.

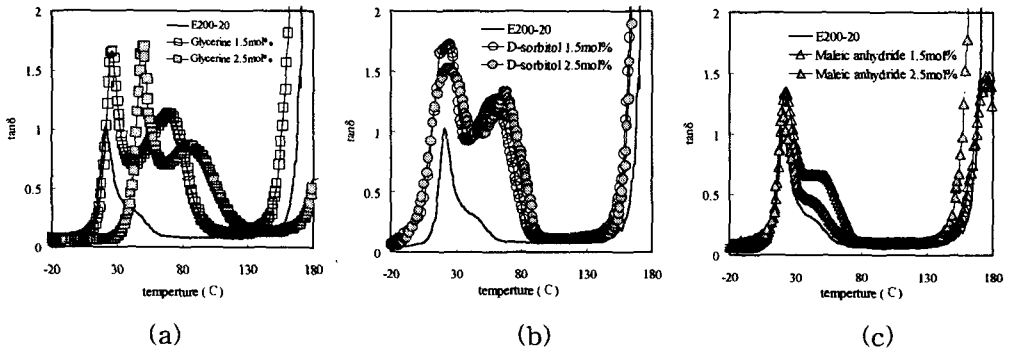


Figure 2. Loss tangent of PET-PEG copolymer cross-linked by (a) glycerine, (b) d-sorbitol, (c) maleic anhydride.

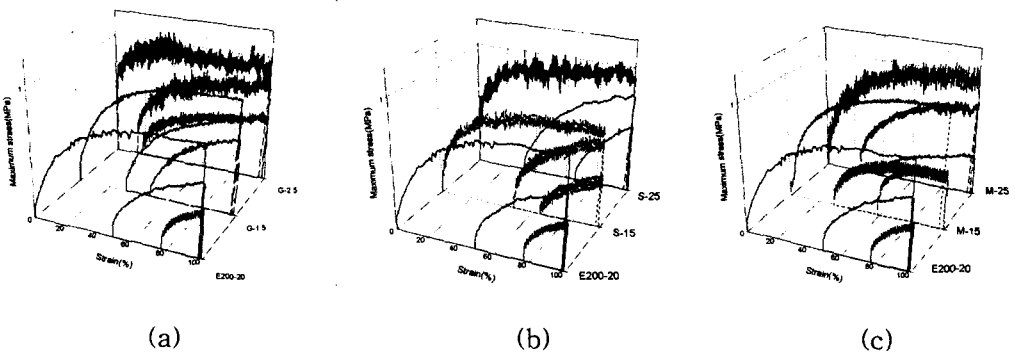


Figure 3. Cyclic shape memory effect of PET-PEG copolymer cross-linked by (a) glycerine, (b) d-sorbitol, (c) maleic anhydride.