

Styryl계 PMMA를 이용한 고분자 필름의 화학적 자극-응답 특성

이선화, 이범훈,* 정재윤,* 윤기종,** 조재환

건국대학교 섬유공학과, *한양대학교 응용화학공학부, **단국대학교 섬유공학전공

Chemical Stimuli-Responsible Characteristics of Polymer Films Using PMMA Containing Styryl Dye

Sun Hwa Lee, Bum Hoon Lee,* Jae Yun Jaung,* Ki Jong Yoon,** Jae Whan Cho

Department of Textile Engineering, Konkuk University, *Department of Textile & Polymer Engineering, Hanyang University, **Textile Engineering, School of Engineering, Dankook University

1. 서론

Smart 재료는 외부의 환경으로부터 자극을 받을 경우 형상, 색, 전기적 또는 광학적 특성 등이 변할 수 있는 소재를 말한다. 기존의 재료들은 단지 주어진 환경변화를 수동적으로 받아들이는 데 대하여 smart 재료는 이런 한계를 넘어 생물체처럼 환경에 반응한다는 점에서 앞으로 새로운 소재로 각광받을 수 있을 것이다.

변색성 재료도 이와 같은 중요한 smart 소재에 해당하는데, 물질에 따라 광, 온도, 화학 물질, 전기장 등의 외부 환경조건에 응답할 수 있다. 섬유의 경우 대부분 변색성 색소를 마이크로캡슐화하여 섬유 또는 필름에 부착하는 방법을 이용하고 있어 안정성, 내구성, processing 등에 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 기존의 변색성 염료와는 달리 마이크로캡슐화하지 않고 섬유고분자와 직접적으로 결합할 수 있는 화학적 응답 특성을 지닌 고분자 염료를 이용하여 변색성 소재로 응용하고자 한다.

본 연구에서의 응답물질로는 dicyanopyrazine 화합물과 MMA 단량체를 이용해 얻은 distyryl계 PMMA를 사용하였는데, 이는 pH에 따라 붉은색에서 노란색으로 가역적으로 색상변화를 보인다. 본 연구에서는 이러한 고분자 염료를 다른 고분자와의 블렌드를 통하여 필름을 제조하고 이 때의 염료-고분자간 결합특성과 이 때의 변색 특성 및 물성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 염료의 합성

Dicyanopyrazine계 모노머 0.5mmol, MMA 4.5mmol(450mg), AIBN 5mg(0.05mmol)을 benzene 1g의 용액에 녹인 후 30분간 질소로 bubbling 시킨 후 질소를 흘려주며 온도를 서서히 70℃까지 올린 후 12시간 반응을 시킨 다음 클로로포름으로 녹여 메탄올에 수회 침전을 잡아 최종 염료 물질을 합성하였다. 상온에서 건조하여 붉은색의 고체형태의 염료를 얻었다. Figure 1에 염료 합성의 도식을 나타내었다.

2.2 Dye/polymer 필름의 제조

chip 상태의 polyurethane과 염료를 무게비 0.5%, 5%로 상온에서 DMAc에 용해시켜 불순물을 제거하기 위해 filtering한 다음 40℃에서(24hr) solvent-casting에 의해 필름을 제조하였다. 또한 polymethylmethacrylate(PMMA)는 THF에 용해하여 상온에서(24hr) 위와 동일한 방법으로 필름을 제조하였으며, 제조된 필름의 두께는 약 0.10~0.6mm정도이다.

2.3 특성 분석

염료를 각각 DMSO, DMAc, THF에 0.4g/L 농도로 용해시켜 산 첨가에 따른 색상 변화를 UV/VIS 분광장치(UNICAM, Helios a)를 이용해 측정하였다. 이때 산으로는 p-toluenesulfonic acid와 HCl을 사용하였다. 제조된 필름에 대해서는 산을 증발시켜 필름에 처리한 다음 분광 특성을 측정하였다. 시료의 구조분석은 FT-IR(JASCO, FT/IR-300E), X-선 회절분석 장치(Rigaku Rint 2000)를 이용하여 분석하였으며 측정조건은 40mA, 30kV이다. 인장 특성 측정을 위해 Instron (model 4468) 실험을 행하였으며 시편의 길이는 3cm, 인장 속도는 1mm/sec로 행하였다. 또한 열적 특성을 알아보기 위하여 시차주사열량계(DSC, TA Instruments, Thermal Analyst 2000)와 동적점탄성측정(TA Instruments, DMA983 Dynamic Mechanical Analyzer)을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 변색 특성

Figure 2는 THF에 염료를 용해시킨 염료 용액의 UV/VIS 흡수스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다. 500nm 부근에서 흡수를 일으켜 오렌지 계열의 색상을 나타내며, 두 가지 산 용액(p-toluenesulfonic, HCl)의 양을 증가시켜 첨가함에 따라 500nm 부근의 peak가 사라지며 450 부근의 peak가 성장하여 점점 노란색 계열로 바뀌는 현상이 관찰되었다. DMSO, DMAc에 용해시킨 염료 용액에서도 동일한 결과를 나타내었다. 제조된 dye-polyurethane 필름과 dye-PMMA 필름도 산성 조건이 됨에 따라서 흡수 peak의 변화가 염료용액의 peak 변화와 유사하게 나타났으며 색상도 오렌지 계열에서 노란색 계열로 변화하였다. 변색 메커니즘은 산 첨가에 따른 염료 분자의 구조적 변화에 기인하며 그 구조는 Figure 3에서와 같다.

3.2 Dye-polymer 결합 특성

Figure 4는 DSC 측정결과를 나타낸 것이다. 시료의 유리전이 온도로 두 물질간의 상용성을 평가할 수 있는데, 순수 염료만의 유리전이 온도는 124℃ 부근에서 나타나며 PMMA 필름에서 염료의 양이 증가함에 따라 90℃ 부근에서의 유리전이 온도가 약간씩 상승하는 경향을 나타내었다. 이러한 유리전이 온도의 변화는 PMMA 분자쇄와 염료간에 상용성이 있음을 나타낸다.

3.3 역학적 성질

Figure 5에 dye-polyurethane 필름의 인장테스트 결과를 나타내었다. 염료가 첨가된 시료에서 파단강도, 파단신도와 탄성계수가 약간 증가됨을 보였으며 dye-PMMA 필름에서도 동일한 결과를 나타내었다.

4. 결론

Styryl계 염료를 이용하여 얻은 염료용액은 산을 첨가함에 따라 변색 특성을 쉽게 나타내었으며, 이러한 변화는 UV/VIS 스펙트럼 측정에 의해서도 확인할 수 있었다. 또한 염료와 PU, PMMA를 각각 블렌딩하여 제조한 필름도 산 물질에 노출되었을 때 민감하게 반응하여 오렌지색에서 노란색으로 빠른 색상변화를 일으켰다. smart 필름에서의 역학적 성질의 경우에 있어서도 염료의 첨가에 의하여 거의 변화하지 않았는데, 이는 DMA 측정에서 나타나는 바와 같이 두 분자간의 상용성 존재에 의한 것으로 생각되었다. 따라서 본 연구에서 제조한 산 자극 응답 특성을 갖는 고분자 필름은 역학적 성질이 우수한 smart 재료로 사용될 수 있다.

참고문헌

1. E. Horiguchi, K. Shirai, M. Matsuoka, and M. Matsui, *Dyes and Pigments*, **53**, 45 (2002).
2. J. -Y. Jaung, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, **31**, 141 (1996).
3. J. -Y. Jaung, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, **34**, 255(1997).

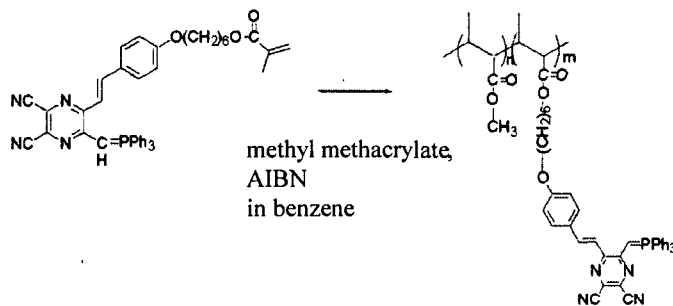


Figure 1. Schematic diagram of procedure synthesizing Styryl dye.

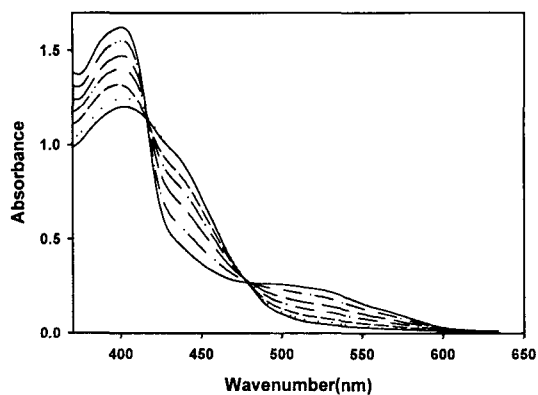


Figure 2. UV/VIS spectra of dye-THF Solution (0.4g/L).

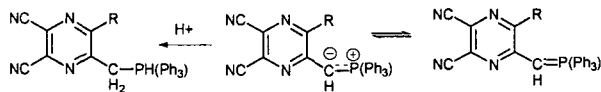


Figure 3. Mechanism on the structural change of Styryl dye with an addition of acid.

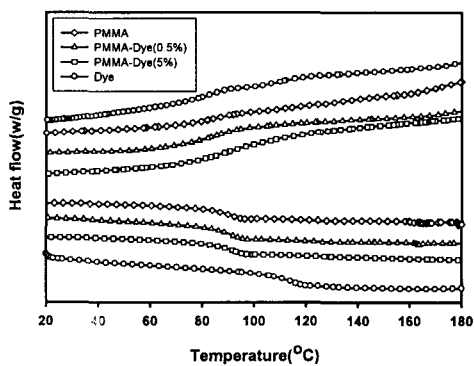


Figure 4. DSC thermograms of dye-polymer smart films.

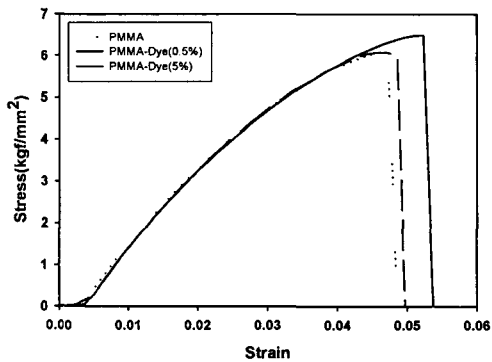


Figure 5. Strain-stress curves of dye-polymer smart films.