

Quinoxaline계 형상기억 고분자의 합성 및 물성

박동수, 정재윤

한양대학교 섬유고분자공학과

1. 서론

재료에 일정한 열을 가하여 변형시킨 후, 재가열에 의해 원래의 형태로 회복되는 현상을 보이는 물질을 형상기억 재료라 부른다. 이런 재료 중에는 대표적으로 polynorborene, trans-polyisoprene, polyurethane 등이 있으며 그 중에 polyurethane(PU)의 물성이 좋아 많은 연구가치가 있다. 우수한 탄성률을 지니며 내마모성이 강하고 여러 용매에 대해서도 높은 저항성을 지닌다. 이러한 특성은 PU의 분자사슬이 hard segment와 soft segment로 이루어져 있기 때문인데 두 segment의 조성비에 따라 PU의 물성이 크게 달라져 그에 따른 응용범위로 다양해질 수 있다.

본 연구에서는 두 segment의 조성비에 따라 변하는 물성을 배재하고 두 segment간의 조성비를 일정하게 유지한 상태에서 열에 감응하는 형광색을 지니고 있는 quinoxalin계 합성물을 사슬연장제로 활용하여 사슬연장제의 몰비율을 다양하게 도입하여 그에 따라 나타나는 PU의 열기계적 및 물리적 성질을 고찰하려 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

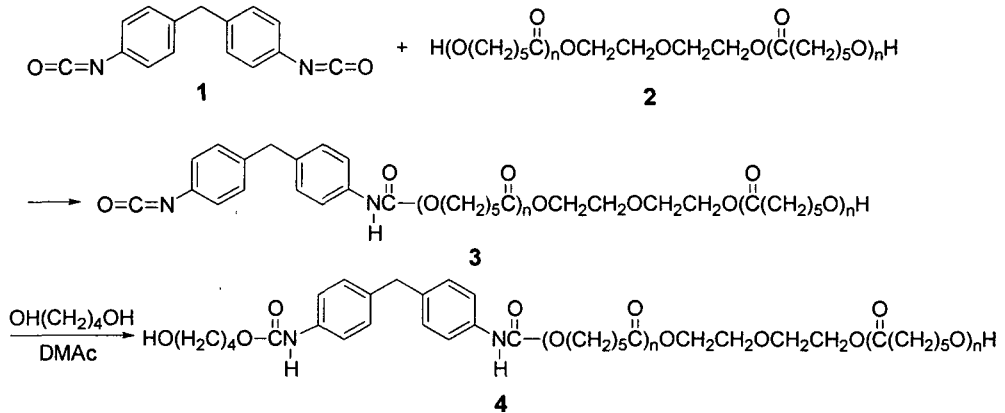
4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate)(1)는 Junsei Chemical의 제품을 사용하였으며 Poly caprolactone diol(2)은 Solvay korea CO., LTD에서 수평균분자량(Mn)이 3000인 제품을 제공 받았다. 사슬연장제로는 사전에 미리 합성을 통해 만든 quinoxalin계 합성물(5)과 Junsei Chemical의 1,4-butanediol을 사용하였다. 합성 시 공통용매로는 DMAc를 시약 등급으로 molecular sieve로 수분을 제거하여 사용하였다. 이 용매는 사슬연장제를 넣고 2차 합성시 점도의 급상승에 따른 문제점을 보완하기 위해 사용되었다.

2.2. Polymer의 합성

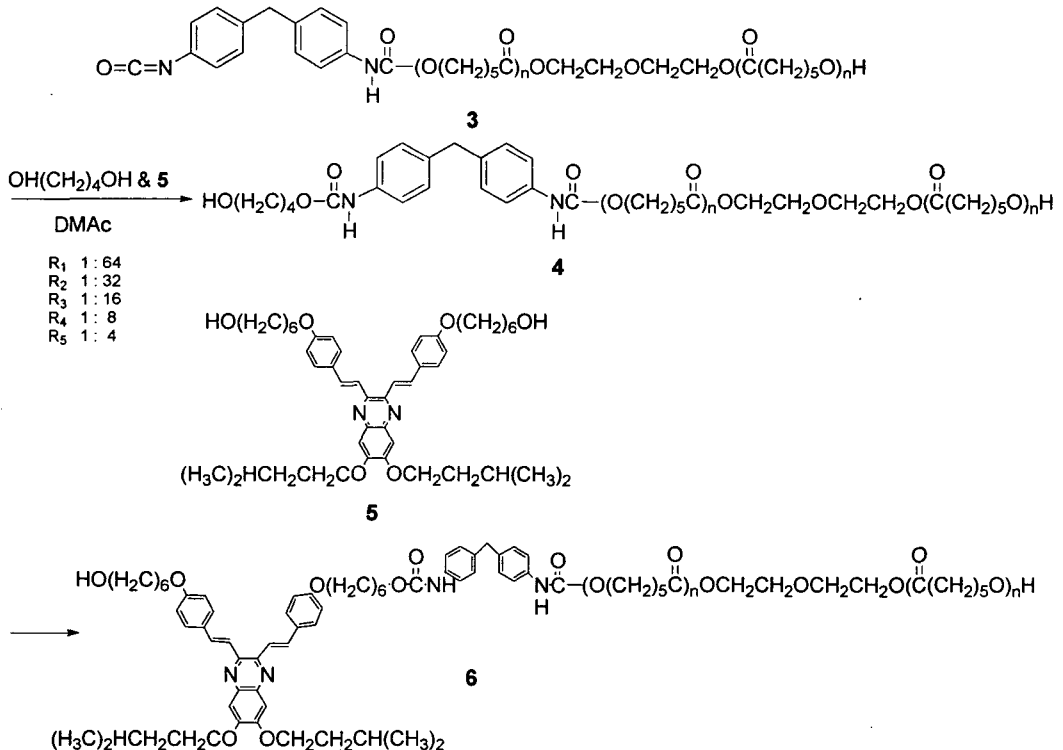
폴리우레탄은 공업적으로 이소시아네이트기와 알코올성의 히드록시기를 반응시켜 합성한다. 즉 이소시아네이트의 활성수소에 대한 반응성을 이용하여 폴리이소시아네이트와 폴리올의 첨가중합반응에 의하여 얻어진다.

아래의 Scheme 1은 본 실험에 사용한 합성 경로이며 본 경로를 거쳐 만들어진 polymer를 다음의 Scheme 2를 거쳐 만들어지는 polymer의 Standard로서 활용하였다.

4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate)(1)과 Poly caprolactone diol(2)의 수분을 제거하기 위해 각각 80°C와 110°C에서 진공 하에 1시간 건조한 후 80°C, oil bath 하에 1.5시간 합성하여 중간체(3)을 제조하였다. 제조된 중간체에 사슬연장제로 1,4-Butanediol을 사용하여 115°C에서 3시간 합성하여 기준이 되는 polymer(5)를 합성하였다.



Scheme 1. The Synthetic route of Shape memory polymer



Scheme 2. The Synthetic route of Multi-functional Shape memory polymer

다음으로 multi-funtional polymer를 합성하였다.

역시 기준이 되는 polymer와 마찬가지로 4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate)(1)와 Poly caprolactone diol(2)의 합성으로 만들어지는 중간체(3)에 Butane-1,4-diol과 quinoxaline계 합성물(5)을 각각 일정 mole ratio($R_1 \sim R_5$)로 첨가하여 다섯 종류의 multi-funtional polymer를 합성하였다. 합성 결과물은 아래의 scheme 2 중에 4와 6이 일정 비율로 혼합되어있다.

합성이 끝난 polymer는 ice bath 에 냉각시키며 methanol를 첨가하여 입자 형태의 결정으로 제조하였다. 입자 형태로 얻어진 polymer는 300ml methanol에 1시간 동안 교반하여 정제한 후 30°C vacuum oven에 24시간 건조하였다.

2.3. ^1H NMR 분석

합성된 polymer의 구조를 확인하기 위해서 핵자기공명 분광분석을 행하였다. DMSOd6를 용매로 하여 측정온도 298K 하에서 Bruker DRX-300 FT-NMR Spectrometer를 이용해 ^1H NMR spectrum을 측정하였다. Poly caprolatone diol(2), 기준 polymer(4), quinoxalin계 합성물(5) 그리고 multi-funtional polymer 중 1: 64로 합성한 polymer(6- R_1)을 정성분석을 위하여 측정하였다.

2.4. DSC 분석

PU의 분자량 및 quinoxalin계 화합물의 함량의 변화에 따른 열적 성질은 differential scanning calorimeter(Perkin Elmer, DSC7)를 이용하여 질소 기류 하에서 측정하였다. 우선 정제된 시료를 10mg 정도 채취 후 10°C/min. 의 속도로 가열시키면서 유리전이온도(T_g)와 용융온도(T_m)을 측정하였다.

2.5. 시편 제작

Bau Technology 사의 mini-molder(BA 915)를 사용하여 ASTM 규격에 따른 인장 및 충격 시편을 제조하였다. 또한 가공시 수분에 의한 가수분해를 방지하기 위해 30°C에서 24시간 진공 건조하였다. 이 때 사용된 가공 온도는 110°C, molding time은 3min.으로 고정하였다.