



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0007401
(43) 공개일자 2024년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/24 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/4238 (2013.01)
C08G 18/244 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0084233
(22) 출원일자 2022년07월08일
심사청구일자 2022년07월08일

(71) 출원인
동아대학교 산학협력단
부산광역시 사하구 낙동대로550번길 37, 동아대학교 내 (하단동)
(72) 발명자
신은주
부산광역시 남구 전포대로20번길 15, 107동 1302호(문현동, 삼성아파트)
정양숙
경상남도 창원시 진해구 행암로 25, 119동 101호(장천동, 진해 장천 대동 다:숲아파트)
이선희
부산광역시 강서구 명지국제13로38번길 11, 301동201호(명지동, 중흥S-클래스 더 테라스)
(74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 7 항

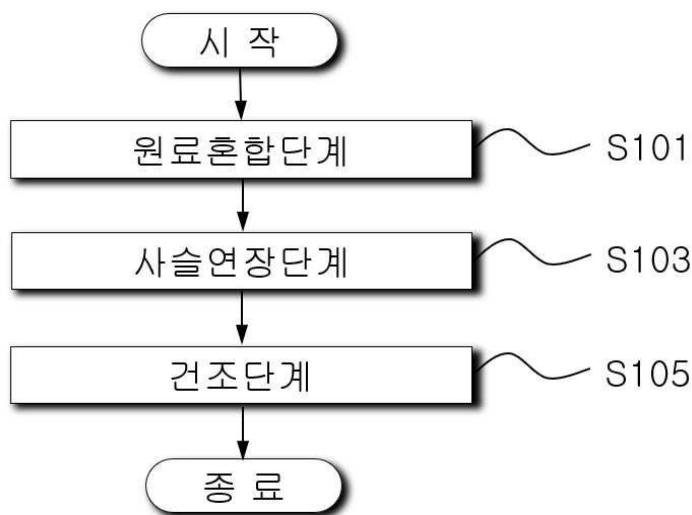
(54) 발명의 명칭 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법에 관한 것으로, 바이오 폴리올 100 중량부를 이소시아네이트 35 내지 60 중량부와 혼합하고 교반하는 원료혼합단계, 상기 원료혼합단계를 통해 제조된 우레탄에 사슬연장제와 촉매를 혼합하고 교반하는 사슬연장단계 및 상기 사슬연장단계를 통해 제조된 폴리우레탄을 건조하는 건조단계로 이루어진다.

상기의 과정을 통해 제조되는 폴리우레탄은 바이오 폴리올이 함유되어 친환경적이며, 우수한 형상회복 속도를 나타낼 뿐만 아니라, 소프트 액츄에이터 3D 프린팅용 필라멘트에 적합한 기계적 물성을 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)

C08G 2230/00 (2013.01)

C08J 2367/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159608
과제번호	2021R1A4A1022059
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	4D 프린팅 메타구조체 기반 헬스케어 스마트 의류용 소프트 액추에이터 연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	동아대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

바이오 폴리올 100 중량부를 이소시아네이트 35 내지 60 중량부와 혼합하고 교반하는 원료혼합단계;
상기 원료혼합단계를 통해 제조된 우레탄에 사슬연장제와 촉매를 혼합하고 교반하는 사슬연장단계; 및
상기 사슬연장단계를 통해 제조된 폴리우레탄을 건조하는 건조단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 바이오 폴리올은 중량평균 분자량이 900 내지 1100g/mol이며, 옥수수에서 유래된 폴리프로필렌석시네이트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 사슬연장단계는 상기 원료혼합단계에서 사용된 바이오 폴리올 100 중량부 대비 사슬연장제 3 내지 10 중량부 및 촉매 0.01 내지 0.02 중량부를 혼합하고 교반하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,
상기 사슬연장제는 옥수수에서 유래된 1,3-프로판디올로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,
상기 촉매는 주석(II) 2-에틸헥사노에이트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
상기 건조단계는 상기 사슬연장단계를 통해 제조된 폴리우레탄을 상온에서 20 내지 30시간 동안 건조한 후에, 진공건조기에서 75 내지 85℃의 온도로 20 내지 30시간 동안 건조하는 과정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법.

청구항 7

청구항 1 내지 6중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 폴리우레탄을 210 내지 230℃의 온도에서 압축하여 0.6 내지 0.8 밀리미터의 두께로 제조하는 것을 특징으로 하는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 바이오 폴리올이 함유되어 친환경적이며, 우수한 형상회복 속도를 나타낼 뿐만 아니라, 소프트 액츄에이터 3D 프린터용 필라멘트에 적합한 기계적 물성을 나타내는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 형상기억 폴리우레탄은 스마트 고분자의 대표적인 소재로서 고유 물성이 우수하고 인장 변형률과 넓은 온도 범위에서의 형상 회복률이 비교적 높고, 동시에 폴리우레탄의 분자 구조를 다양하게 변화시켜 개질화가 쉽기 때문에 광범위한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 형상기억 폴리우레탄의 분자구조는 하드 세그먼트(hard segment)와 소프트 세그먼트(soft segment)로 구성된 블록 공중합체로서 미세 상분리 구조를 가지고 있는데, 소프트 세그먼트로는 폴리올 계열이 주로 사용되며, 이는 폴리에테르 타입(polyether type) 디올(diol)과 폴리에스터 타입(polyester type) 디올(diol)로 크게 나뉜다.

[0005] 폴리에테르 타입 디올에는 폴리테트라메틸렌글리콜(polytetramethyleneglycol, PTMG)과 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol, PPG)이 있으며, 폴리에스터 타입디올에는 폴리카프로락톤(poly(caprolactone), PCL)디올이 있다.

[0006] 그 외의 폴리올 화합물에는 폴리카보네이트 디올(polycarbonate diol, PCD), 폴리부타디엔 디올(polybutadiene diol, PBD), 난연 폴리올 등이 있는데, 이 중에서 폴리카보네이트 디올을 이용한 형상기억 폴리우레탄이 폴리에테르 타입 디올이나 폴리에스터 타입 디올을 이용한 폴리우레탄보다 높은 인장강도와 탄성률, 낮은 탄성, 내화학적, 가수분해 안정성, 높은 상전이 온도 등 우수한 내구성을 가지고 있는 것으로 알려졌다.

[0007] 그러나, 종래에 형상기억 폴리우레탄의 경우 석유계 유래 폴리올이 사용되어 생분해성이 낮기 때문에, 미세플라스틱이나 탄소저감 정책에 부합하지 못하며, shore 경도 95A 이상으로 소프트 액츄에이터 3D 프린터에는 적용이 곤란한 문제점이 있었다.

[0008]

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록 제10-0560992호(2006.03.08.)

(특허문헌 0002) 대한민국 특허등록 제10-1144170호(2012.05.02.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 바이오 폴리올이 함유되어 친환경적이며, 우수한 형상회복 속도를 나타낼 뿐만 아니라, 소프트 액츄에이터 3D 프린터용 필라멘트에 적합한 기계적 물성을 나타내는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 목적은 바이오 폴리올 100 중량부를 이소시아네이트 35 내지 60 중량부와 혼합하고 교반하는 원료혼합단계, 상기 원료혼합단계를 통해 제조된 우레탄에 사슬연장제와 촉매를 혼합하고 교반하는 사슬연장단계 및 상기 사슬연장단계를 통해 제조된 폴리우레탄을 건조하는 건조단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법을 제공함에 의해 달성된다.
- [0013] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 바이오 폴리올은 중량평균 분자량이 900 내지 1100g/mol이며, 옥수수에서 유래된 폴리프로필렌석시네이트로 이루어지는 것으로 한다.
- [0014] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 사슬연장단계는 상기 원료혼합단계에서 사용된 바이오 폴리올 100 중량부 대비 사슬연장제 3 내지 10 중량부 및 촉매 0.01 내지 0.02 중량부를 혼합하고 교반하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0015] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 사슬연장제는 옥수수에서 유래된 1,3-프로판디올로 이루어지는 것으로 한다.
- [0016] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 촉매는 주석(II) 2-에틸헥사노에이트로 이루어지는 것으로 한다.
- [0017] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 건조단계는 상기 사슬연장단계를 통해 제조된 폴리우레탄을 상온에서 20 내지 30시간 동안 건조한 후에, 진공건조기에서 75 내지 85℃의 온도로 20 내지 30시간 동안 건조하는 과정으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 목적은 상기의 제조방법으로 제조된 폴리우레탄을 210 내지 230℃의 온도에서 압축하여 0.6 내지 0.8 밀리미터의 두께로 제조하는 것을 특징으로 하는 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄 필름의 제조방법을 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법은 바이오 폴리올이 함유되어 친환경적이며, 우수한 형상회복 속도를 나타낼 뿐만 아니라, 소프트 액츄에이터 3D 프린터용 필라멘트에 적합한 기계적 물성을 나타내는 폴리우레탄을 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 형상기억 폴리우레탄의 제조원리를 나타낸 흐름도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄을 FT-IR 스펙트럼으로 분석하여 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄을 DSC와 TGA로 분석하여 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 기계적 물성을 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄을 분쇄기로 분쇄하거나, 압출기로 압출한 후에 절단하여 제조된 펠렛의 형상을 촬영하여 나타낸 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄으로 3D 프린터용 필라멘트를 제조한 후에 물성과 외관을 나타낸 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄으로 3D 프린터용

필라멘트를 제조한 후에 단면과 측면을 현미경으로 촬영하여 나타낸 사진이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄과 비교예 1의 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 3D 프린터용 필라멘트를 DSC와 TGA로 분석하여 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄과 비교예 1의 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 3D 프린터용 필라멘트의 광투과율과 기계적 물성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트와 비교예 1의 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트를 3D 프린터로 출력하여 제조한 제품을 나타낸 사진이다.

도 12 내지 13은 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트와 비교예 1의 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트를 3D 프린터로 출력하여 제조한 제품의 형상기억 성능을 측정하여 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0026] 본 발명에 따른 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법은 바이오 폴리올을 이소시아네이트와 혼합하고 교반하는 원료혼합단계(S101), 상기 원료혼합단계(S101)를 통해 제조된 우레탄에 사슬연장제와 촉매를 혼합하고 교반하는 사슬연장단계(S103) 및 상기 사슬연장단계(S103)를 통해 제조된 폴리우레탄을 건조하는 건조단계(S105)로 이루어진다.

[0027] 일반적으로, 형상기억 폴리우레탄의 제조원리는 아래 도 2에 나타난 것처럼, 폴리우레탄을 제조하는 과정에서 소프트 세그먼트의 용융온도 이상으로 온도를 가한 후에, 외력을 주어 형상을 변형시키고 냉각하여 변형된 형상이 고정되도록 한 상태에서 소프트 세그먼트의 용융온도 이상으로 다시 가온하게 되면 형상이 회복되는 원리를 이용하여 제조된다.

[0029] 상기 원료혼합단계(S101)는 바이오 폴리올을 이소시아네이트와 혼합하고 교반하는 단계로, 바이오 폴리올 100 중량부 및 이소시아네이트 35 내지 60 중량부를 혼합하고 75 내지 85℃의 온도에서 50 내지 70분 동안 교반하는 과정으로 이루어진다.

[0030] 상기 원료혼합단계(S101)에서 바이오 폴리올 100 중량부 대비 이소시아네이트의 함량이 35 중량부 미만이면 제조되는 폴리우레탄의 기계적 물성이 지나치게 저하될 수 있으며, 상기 이소시아네이트의 함량이 60 중량부를 초과하게 되면 소프트세그먼트(soft segment, SS)를 형성하는 바이오 폴리올의 함량이 지나치게 낮아 형상기억 성능이 저하될 수 있다.

[0031] 이때, 상기 바이오 폴리올은 중량평균 분자량이 900 내지 1100g/mol이며, 옥수수에서 유래된 폴리프로필렌식시네이트로 이루어지는 것이 바람직한데, 상기의 물성 및 성분으로 이루어진 바이오 폴리올을 사용하게 되면 생분해성이 우수하여 친환경적이면서도 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트의 상분리가 진행되어 우수한 형상기억 성능을 나타내는 폴리우레탄을 제공할 수 있다.

[0032] 또한, 상기 이소시아네이트는 메틸렌디페닐다이소시아네이트(MDI, Methylene Diphenyl diisocyanate)로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0034] 상기 사슬연장단계(S103)는 상기 원료혼합단계(S101)를 통해 제조된 우레탄에 사슬연장제와 촉매를 혼합하고 교반하는 단계로, 상기 원료혼합단계(S101)에서 사용된 바이오 폴리올 100 중량부 대비 사슬연장제 3 내지 10 중량부 및 촉매 0.01 내지 0.02 중량부를 혼합하고 교반하여 이루어지는데, 상기 원료혼합단계(S101)를 통해 제조된 우레탄에 사슬연장제를 혼합하고 150 내지 250rpm의 속도로 1 내지 5분 동안 교반하여 혼합물을 제조한

후에, 상기 혼합물 촉매를 혼합하고 150 내지 250rpm의 속도로 1분 동안 교반하는 과정으로 이루어진다.

[0035] 상기와 같이 사슬연장제와 촉매가 혼합되면 상기 원료혼합단계(S101)를 통해 제조된 우레탄의 사슬이 연장되며, 사슬연장 반응시간이 향상되어 폴리우레탄의 제조시간을 단축시킬 수 있다.

[0036] 이때, 상기 사슬연장제는 옥수수에서 유래된 1,3-프로판디올로 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 촉매는 주석(II) 2-에틸헥사노에이트로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0038] 상기 건조단계(S105)는 상기 사슬연장단계(S103)를 통해 제조된 폴리우레탄을 건조하는 단계로, 상기 사슬연장단계(S103)를 통해 제조된 폴리우레탄을 상온에서 20 내지 30시간 동안 건조한 후에, 진공건조기에서 75 내지 85℃의 온도로 20 내지 30시간 동안 건조하는 과정으로 이루어진다.

[0039] 상기의 과정으로 이루어지는 건조단계(S105)를 통해 폴리우레탄에 함유된 수분이 제거될 뿐만 아니라, 미반응 단량체가 제거되어 순도가 우수한 폴리우레탄이 제공될 수 있다.

[0040] 상기의 과정을 통해 제조되는 폴리우레탄은 하드세그먼트의 함량이 29 내지 40%로 조절되며, 바이오매스의 함량이 65 내지 75%를 나타내며, Shore A경도가 95 미만을 나타내어 소프트 액츄에이터 3D 프린터용 필라멘트로 적합하다.

[0042] 또한, 상기의 과정을 통해 제조되는 폴리우레탄은 압축하여 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄 필름으로 제조될 수 있는데, 상기의 과정을 통해 제조되는 폴리우레탄을 210 내지 230℃의 온도조건에서 유압프레스 등을 이용하여 3분 동안 압축하여 제조되는 것이 바람직하며, 상기 폴리우레탄 필름의 두께는 0.6 내지 0.8mm로 제조되는 것이 더욱 바람직하다.

[0044] 이하에서는, 본 발명에 따른 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법 및 그 제조방법으로 제조된 형상기억 폴리우레탄의 물성을 실시예를 들어 설명하기로 한다.

[0046] <실시예 1>

[0047] 4구 플라스크에 메틸렌디페닐디이소시아네이트(MDI) 22.22g과 PPS(폴리프로필렌석시네이트)(Mw 1000g/mol, Donga Chemical, Korea 제공) 40g을 첨가하고 80℃의 온도와 질소충전하에서 250rpm의 속도로 60분 동안 교반하여 우레탄을 제조하고, 상기 우레탄에 사슬연장제(1,3-propanediol) 3.71g을 혼합하고 200rpm의 속도로 3분 동안 교반한 후에, 촉매{주석(II) 2-에틸헥사노에이트} 0.006g을 혼합하고 200rpm의 속도로 1분 동안 교반하여 폴리우레탄을 제조하고, 제조된 폴리우레탄을 22℃의 온도에서 24시간 동안 건조한 후에, 진공건조기에 투입하고 80℃의 온도로 24시간 동안 건조하여 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄(MP 1/2.22/1.22)을 제조하였다.

[0049] <실시예 2>

[0050] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 메틸렌디페닐디이소시아네이트(MDI) 19.02g, 사슬연장제(1,3-propanediol) 2.73g을 혼합하여 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄(MP 1/1.90/0.90)을 제조하였다.

[0052] <실시예 3>

[0053] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 메틸렌디페닐디이소시아네이트(MDI) 15.02g, 사슬연장제(1,3-propanediol) 1.52g을 혼합하여 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄(MP 1/1.50/0.50)을 제조하였다.

[0055] <비교예 1>

[0056] 시판 중인 일본 kyoraku사의 형상기억 폴리머(SMP).

[0058] 상기 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄을 FT-IR 스펙트럼으로 분석하여 아래 도 3에 나타내었다.

[0059] 아래 도 3에 나타낸 것처럼, FT-IR 스펙트럼에서 하드세그먼트의 함량이 증가할수록 우레탄 결합의 수소결합 C=O 피크(1700cm^{-1})는 증가하고 자유 C=O 피크(1730cm^{-1})는 감소하였다. 또한, 각 피크 강도에 의해 계산되는 DPS(상분리도)가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0061] 또한, 상기 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄을 DSC와 TGA로 분석하여 아래 표 1 및 도 4((좌 DSC, 우 TGA))에 나타내었다.

[0062] <표 1>

구분	SS T_g ($^{\circ}\text{C}$)	SS T_m ($^{\circ}\text{C}$)	HS T_g ($^{\circ}\text{C}$)	HS T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T5%($^{\circ}\text{C}$)	T10%($^{\circ}\text{C}$)	T50%($^{\circ}\text{C}$)	T90%($^{\circ}\text{C}$)
실시예 1 (MP 1/2.22/1.22)	-31.85	58.35	142.86	207.03	293.6	307.9	426.8	491.6
실시예 2 (MP 1/1.90/0.90)	-31.39	55.05	138.13	185.13	302.7	316.0	422.5	489.6
실시예 3 (MP 1/1.50/0.50)	-31.97	53.33	130.35	168.31	308.8	322.5	418.2	484.9

[0063]

[0064] 상기 표 1 및 아래 도 4에 나타낸 것처럼, 열적 특성과 관련된 DSC와 TGA에서는 일반적으로 하드세그먼트의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0065] 제조된 모든 폴리우레탄은 -31°C 및 -32°C 에서 소프트 세그먼트(SS)의 유리전이 온도를 나타내며 소프트 도메인의 용점은 53.3 내지 58.3°C 의 범위를 나타내었다.

[0067] 또한, 상기 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 기계적 물성을 측정하여 아래 표 2 및 도 5에 나타내었다.

[0068] <표 2>

구분	HS content (wt%) ^a	Initial Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Energy (J)	Hardness (ShoreA)
실시예 1 (MP 1/2.22/1.22)	39.3	28.66	27.34	358.26	0.70	92
실시예 2 (MP 1/1.90/0.90)	35.2	17.11	26.64	409.43	0.82	86
실시예 3 (MP 1/1.50/0.50)	29.2	9.67	23.93	551.59	0.66	84

[0069]

[0070] 상기 표 2와 아래 도 5에 나타낸 것처럼, 인장시험 결과 제조된 모든 폴리우레탄은 우수한 기계적 물성을 나타내었으며, 하드세그먼트의 함량이 증가할수록 초기탄성계수와 인장강도가 증가하였는데, 이는 하드세그먼트 내 수소결합의 양이 증가한 결과다.

[0072] 또한, 상기 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄을 분쇄기로 분쇄하거나, 압출기로 압출한 후에 절단하여 제조된 펠릿의 형상을 촬영하여 아래 도 6에 나타내었다.

[0073] 아래 도 6에 나타낸 것처럼, 분쇄기로 분쇄된 폴리우레탄은 2 내지 5 밀리미터의 입자크기를 나타내었으며, 압출기로 압출한 후에 절단하여 제조된 펠릿은 2 내지 3 밀리미터의 입자크기를 나타내었다.

[0075] 또한, 상기 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄으로 3D 프린터용 필라멘

트를 제조한 후에 물성과 외관을 아래 도 7에 나타내었으며, 단면과 측면을 현미경으로 촬영하여 아래 도 8에 나타내었다.

{단, 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄을 아래 표 3에 나타낸 조건의 압출기(Filibot H400, Fordentech, Korea)로 압출하여 필라멘트를 제조하였다.}

<표 3>

구분	실시예 1 (MP 1/2.22/1.22)	실시예 2 (MP 1/1.90/0.90)	실시예 3 (MP 1/1.50/0.50)
ScrewTemp. (℃)	207	205	200
Screw speed (rpm)	12.0	13.2	13.2
Position of winding (cm)	90	90	90
Nozzle diameter (mm)	1.5	1.5	1.5

아래 도 7에 나타낸 것처럼, 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트는 1.6 ± 0.05 내지 1.8 ± 0.05 밀리미터의 직경 범위를 나타내며, shore 경도가 73 내지 87A를 나타내는 것을 알 수 있다.

또한, 아래 도 8에 나타낸 것처럼, 본 발명의 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트는 균일한 표면을 나타내는 것을 알 수 있으며, 불투명한 형태로 제조되는 것을 알 수 있다.

또한, 상기 실시예 1을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄(MP 2.22)과 비교예 1의 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 3D 프린터용 필라멘트(SMP)를 DSC와 TGA로 분석하여 아래 도 9(좌 DSC, 우 TGA)에 나타내었다.

아래 도 9에 나타낸 것처럼, 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 형상기억 폴리우레탄의 형상기억 전이온도는 55°C 내외인 것을 알 수 있으며, 시판 중인 비교예 1의 형상기억 폴리우레탄의 형상기억 전이온도는 45°C 내외인 것을 알 수 있다.

또한, 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 형상기억 폴리우레탄은 고온(350 내지 450°C)에서의 열적안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

또한, 상기 실시예 1을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄과 비교예 1의 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 3D 프린터용 필라멘트(SMP)의 광투과율과 기계적 물성을 측정하여 아래 도 10(좌 광투과율, 우 기계적 강도)에 나타내었다.

아래 도 10에 나타낸 것처럼, 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트는 비교예 1의 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트에 비해 인성(toughness)이 우수한 것을 알 수 있다.

또한, 상기 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트와 비교예 1의 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트(SMP)를 3D 프린터로 출력하여 아래 도 11과 같은 형상으로 제조하였다.

아래 도 11과 같은 형상으로 제조된 제품의 형상기억 성능을 측정하여 아래 도 12 내지 13에 나타내었다.

아래 도 12 내지 13에 나타낸 것처럼, 형상기억 전이온도는 소프트세그먼트의 융점과 매칭되며, 하드세그먼트(HS) 양이 증가할수록 형상회복 정도와 속도가 증가하고, 온도가 높을수록 형상 회복 시간이 짧아지며, 실시예 1을 통해 제조된 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트로 제조된 제품은 회복율이 90°C , 55초로 가장 우수한 것을 알 수 있는데, 이는 비교예 1의 시판 중인 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 필라멘트로 제조된 제품과 대등한 물성이다.

따라서, 본 발명에 따른 바이오매스를 이용한 형상기억 폴리우레탄의 제조방법은 바이오 폴리올이 함유되어 친환경적이며, 우수한 형상회복 속도를 나타낼 뿐만 아니라, 소프트 액추에이터 3D 프린터용 필라멘트에 적합한

기계적 물성을 나타내는 폴리우레탄을 제공한다.

[0094] 이상에서 본 발명은 실시예를 중심으로 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

부호의 설명

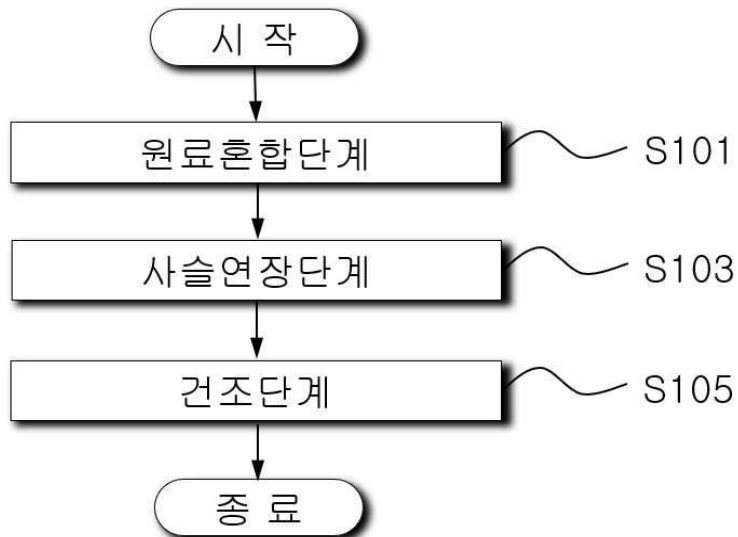
[0096] S101 ; 원료혼합단계

S103 ; 사슬연장단계

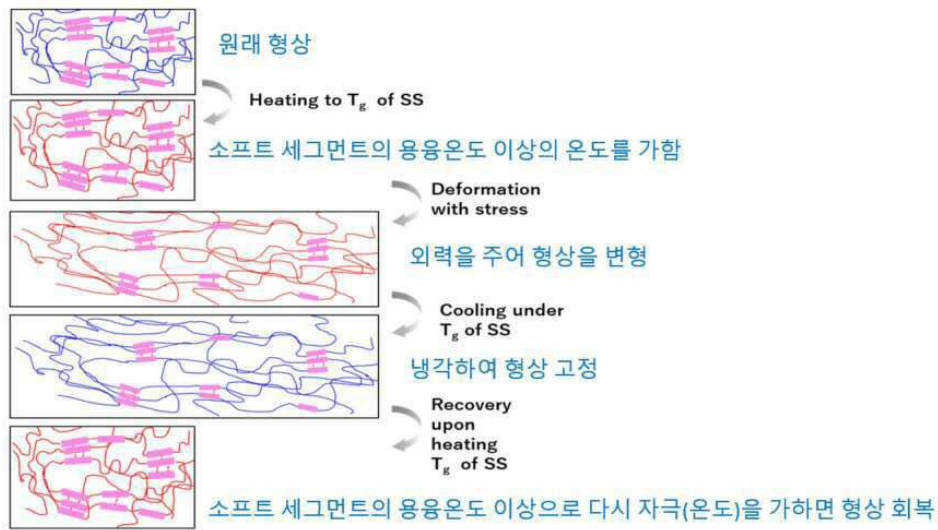
S105 ; 건조단계

도면

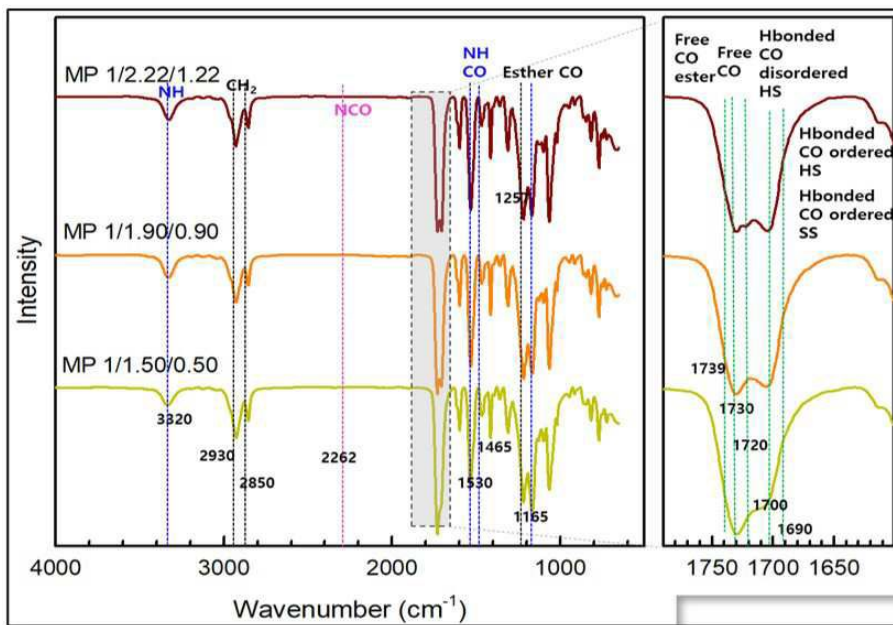
도면1



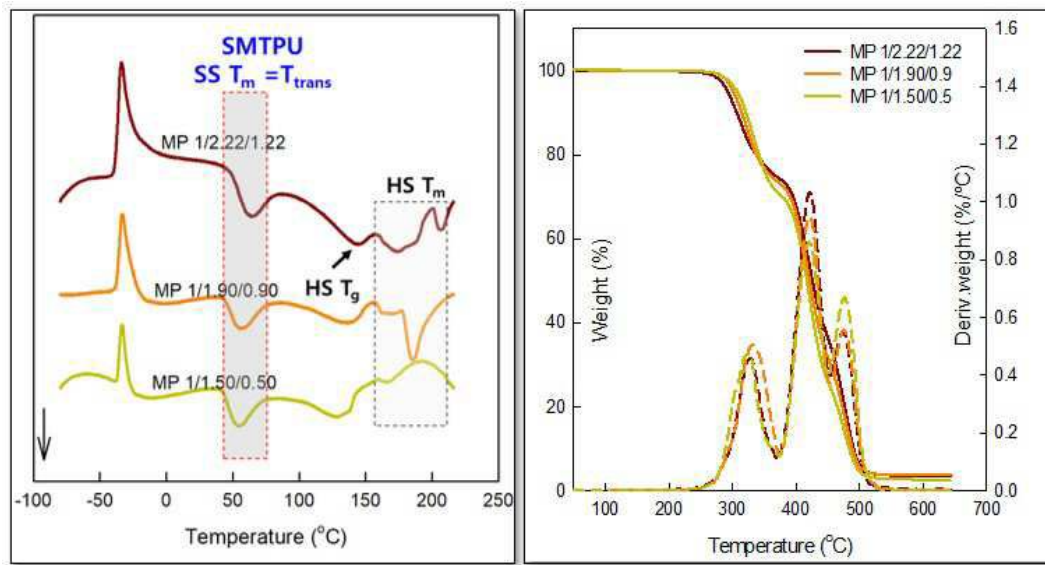
도면2



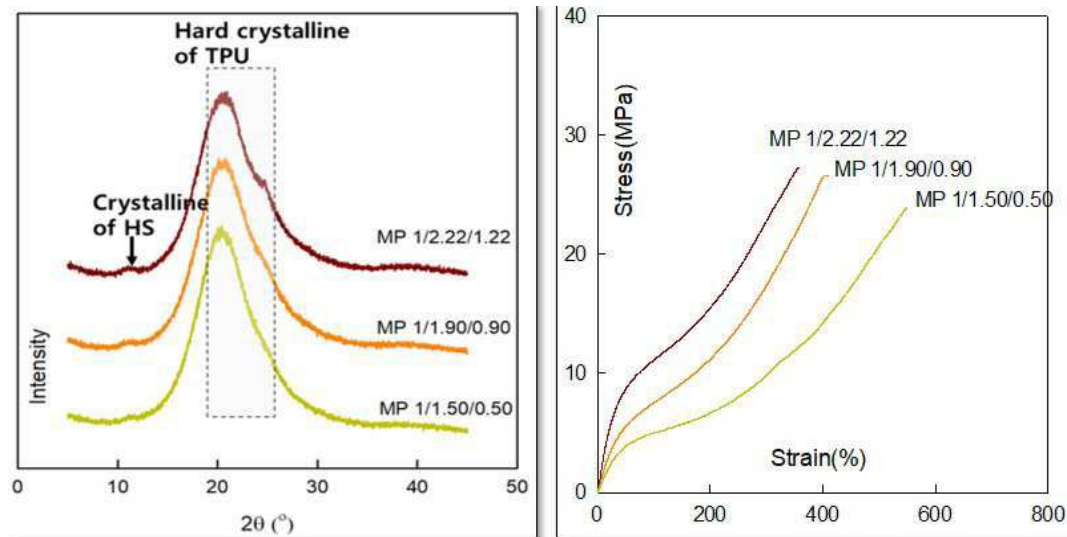
도면3



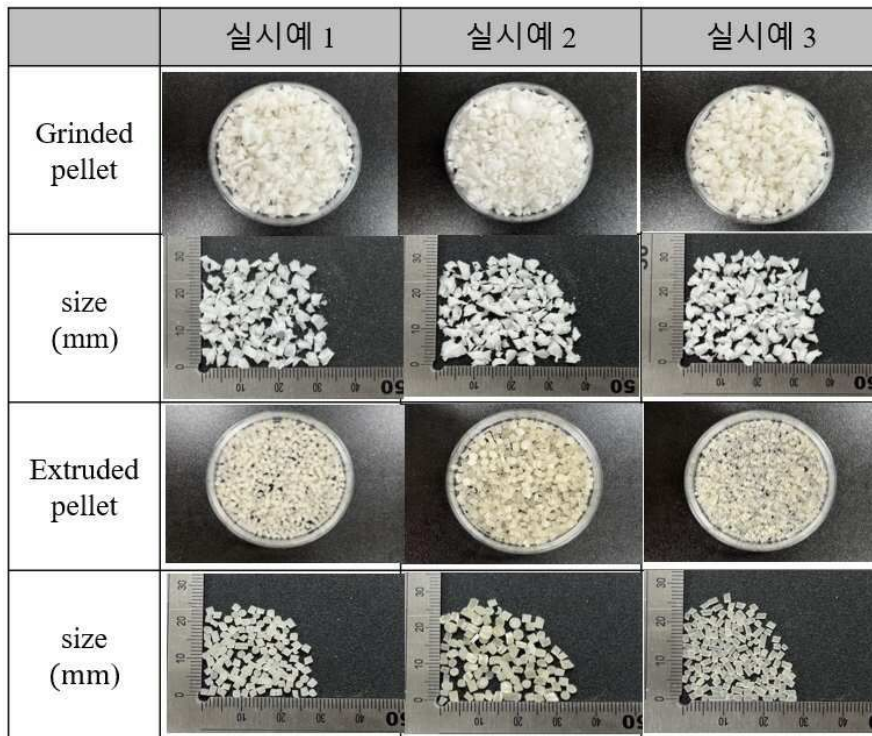
도면4



도면5



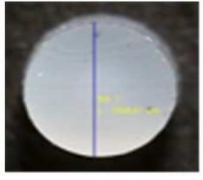
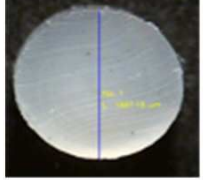
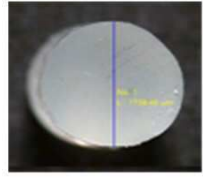
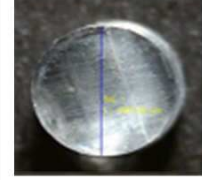
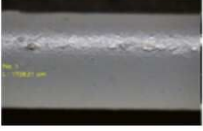
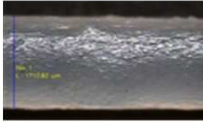
도면6



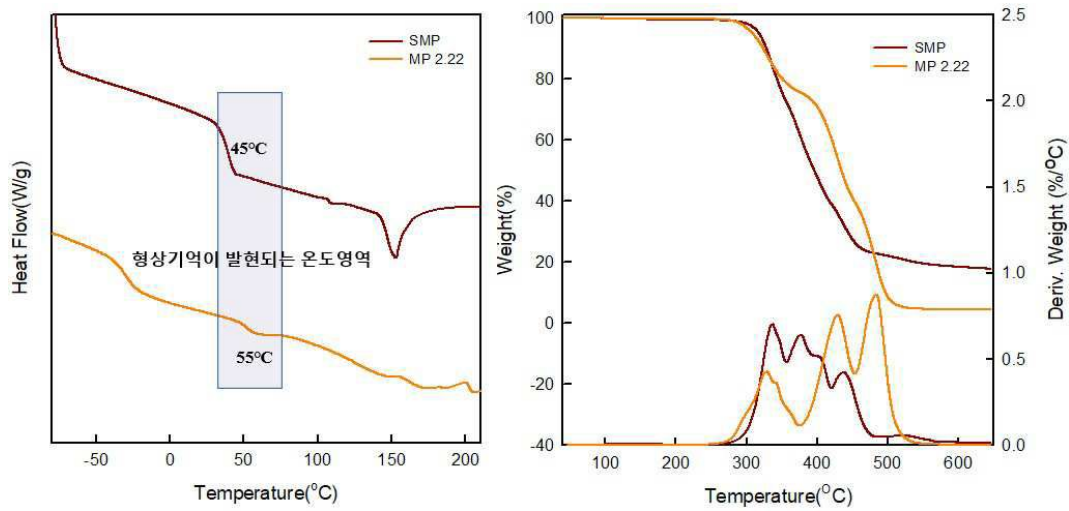
도면7

구분	실시예 1 (MP 1/2.22/1.22)	실시예 2 (MP 1/1.90/0.90)	실시예 3 (MP 1/1.50/0.50)
Filamentdiameter (mm)	1.80±0.05	1.80±0.05	1.60±0.05
Shore(A)	87	81	73
외관			

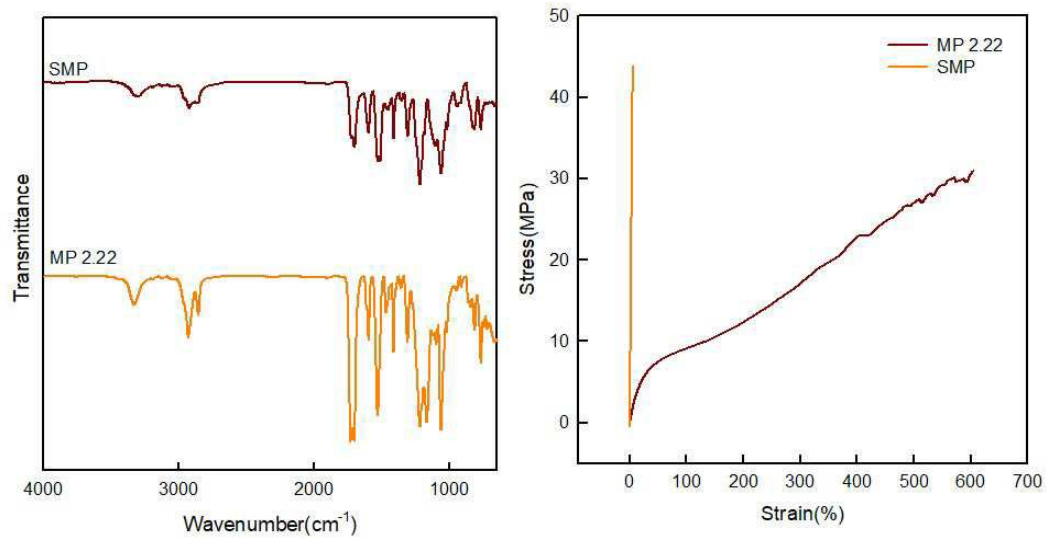
도면8

구분	실시예 1 (MP 1/2.22/1.22)	실시예 2 (MP 1/1.90/0.90)	실시예 3 (MP 1/1.50/0.50)	비교예 1 (Kyoraku사 제품)
절단면				
측면				

도면9



도면10



도면11

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
이미지				
노즐온도.(°C)	210	230	230	230
출력물 무게 (g)	0.70	0.74	0.69	1.17

도면12

Set at 75°C (5min)	Recovery temp. (°C)	구분	실시예 1			실시예 2			실시예 3		
		Angle (°)	90	45	0	90	45	0	90	45	0
	80	Time(s)	30	65	125	40	90	140	50	110	150
		Figure									
	85	Time(s)	25	50	60	25	55	100	35	85	120
		Figure									
	90	Time(s)	20	45	55	20	50	60	32	50	90
		Figure									

도면13

비교예 1	SMP 3D Printing	SETTING 75°C (5min)	Angle(°)	135	90	45	0
Recovery Temp. (°C)	80		Time(s)	50	65	95	150
			Figure				
	85		Time(s)	50	65	90	135
			Figure				
	90		Time(s)	45	60	90	130
			Figure				