



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0104907
(43) 공개일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/3275 (2013.01)
C08G 18/3834 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0187611
(22) 출원일자 2022년12월28일
심사청구일자 2022년12월28일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57(어은동,
한빛아파트)
관보혜
대전광역시 유성구 문화원로19번길 26-15(장대동,
마이존) 304호
서양양
대전광역시 유성구 궁동로2번길 93(궁동) 205호
(74) 대리인
특허법인 플러스

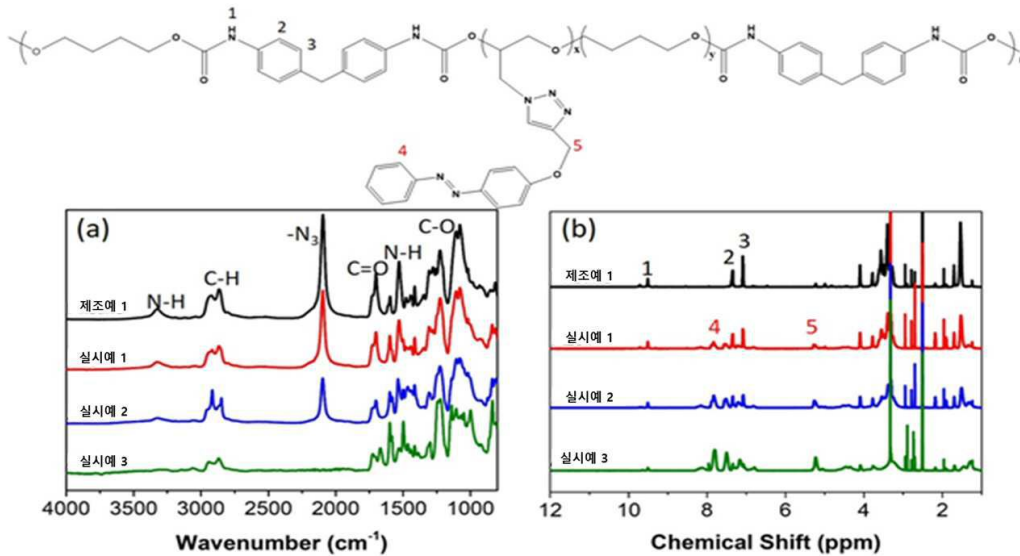
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 광 형상기억 폴리우레탄 수지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 광 형상기억 폴리우레탄 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 알카인기를 포함한 아조벤젠 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 광반응성 화합물이 공유결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계; 를 포함하는 광 형상기억 폴리우레탄 제조방법을 제시하여 기계적 강도 및 광 형상기억 회복률이 우수한 광 형상기억 폴리우레탄을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/3836 (2013.01)

C08L 75/04 (2013.01)

C08L 2201/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415179955

과제번호 20013138

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업(소재부품기술개발-전략핵심소재자립화기술개발사업)

연구과제명 기능성 박막형 열가소성 발포 탄성소재 및 친환경 생산공정 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주) 동성케미컬

연구기간 2020.08.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

알카인기를 포함한 아조벤젠 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 광반응성 화합물이 공유결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계; 를 포함하는 광 형상기억 폴리우레탄 제조방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 아조벤젠의 몰랄 비율은 1: 0.2 내지 1 인 것인, 광 형상기억 폴리우레탄 제조방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것인, 광 형상기억 폴리우레탄 제조방법.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 20,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 광 형상기억 폴리우레탄 제조방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 알카인기를 포함한 아조벤젠은 아조벤젠 알코올 화합물과 알카인기를 포함하는 할로젠 화합물 간의 윌리엄슨 반응(Williamson reaction)으로 제조된 것인, 광 형상기억 폴리우레탄 제조방법.

청구항 6

알카인기를 포함한 아조벤젠 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 제조한, 광 형상기억 폴리우레탄.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 아조벤젠의 몰랄 비율은 1: 0.2 내지 1인 것인, 광 형상기억 폴리우레탄.

청구항 8

제6 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것인, 광 형상기억 폴리우레탄.

청구항 9

제6 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 20,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 광 형상기억 폴리우레탄.

청구항 10

제6 항에 있어서,

상기 알카인기를 포함한 아조벤젠은 아조벤젠 알코올 화합물과 알카인기를 포함하는 할로젠 화합물 간의 윌리엄슨 반응(Williamson reaction)으로 제조된 것인, 광 형상기억 폴리우레탄.

청구항 11

제6 항 내지 제10항에 선택되는 어느 한 항의 광 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 광 형상기억 폴리우레탄 성형체.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 광 형상기억 폴리우레탄 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 특정 기능을 갖는 스마트 소재 개발에 대한 수요가 기하급수적으로 증가하고 있으며, 특히 형상 기억 특성을 가진 형상 기억 소재에 대한 연구가 지속되고 있다. 상기 형상 기억 소재는 우주 위성, 이식 가능한 생체 의학 장치, 4D 프린팅 및 소프트 로봇 공학과 같은 응용 분야에 주로 적용되고 있다.

[0003] 현재 많이 사용되고 있는 형상기억 소재로 형상기억합금(SMA: Shape Memory Alloy)이 많이 사용되고 있으나, 상기 형상기억합금의 경우 한정된 복원회복 능력, 고비용, 강성 및 가공조건 등의 단점이 있다.

[0004] 이에 비해, 형상기억고분자는 여러 물리적인 방법으로 일시적으로 고정하거나 회복시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 고탄성 변형, 저비용, 저밀도 및 잠재적인 생체적합성과 생물 분해성의 장점을 가지고 있다.

[0005] 상기 현상기억고분자의 종류로는 액정 고분자, 열가소성 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리(시클로옥텐) 및 이들의 조합으로 구성된 것들이 있으며, 그 중 폴리우레탄 소재의 경우 필요에 따라 합성단계에서 화학적, 물리적, 열적 특성을 제어할 수 있는 장점이 있다.

[0006] 상기 폴리우레탄의 경우 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트 사이의 분자 상호 작용을 적절하게 제어하면 외부 자극에 의한 현상 복구가 가능하며, 저비용에 가공성 또한 우수한 장점이 있다. 다만, 상기 폴리우레탄의 현상 복구는 대부분 열에 의한 것으로서, 구체적으로 폴리우레탄을 외력으로 당겼을 때 폴리우레탄 소프트 세그먼트의 엔트로피가 낮아지면서 형상이 변형되는데, 이에 온도를 증가하면 다시 소프트 세그먼트의 엔트로피가 높아지면서 본래의 형상으로 되돌아온다.

[0007] 즉, 종래의 형상기억 폴리우레탄의 경우 하드 세그먼트의 함량과 소프트 세그먼트의 함량을 제어해야 가능한 것으로 특히 하드 세그먼트가 35 내지 40%이상, 소프트 세그먼트의 분자량이 5,000 내지 6,000 g/mol에서 최적의

형상 기억 효과가 발현된다. 이에 따라, 폴리우레탄의 기계적 물성은 현상기억 회복률에 따라 고정될 수밖에 없으며, 이에 따라 기계적 물성과 현상기억 회복률을 동시에 향상시키기 어려운 단점이 있다.

- [0008] 또한, 폴리우레탄의 형상기억 회복은 주로 열로 회복시켜야 되기 때문에 회복하고자 하는 일정 부위를 중심으로 회복시키기 까다로우며, 특히 열로 형상회복을 반복함에 따라 자연스레 폴리우레탄의 기계적 물성 또한 저하되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기 폴리우레탄의 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 함량을 자유롭게 제어하여 기계적 물성을 향상시키면서 동시에 UV 조사로 현상기억 회복이 가능한 새로운 구조의 폴리우레탄을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 알카인기를 포함한 아조벤젠 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 광반응성 화합물이 공유결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계; 를 포함하는 광 형상기억 폴리우레탄 제조방법을 제공한다.
- [0011] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 아조벤젠의 몰랄 비율은 1: 0.2 내지 1 인 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 20,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 상기 알카인기를 포함한 아조벤젠은 아조벤젠 알코올 화합물과 알카인기를 포함하는 할로젠 화합물 간의 윌리엄슨 반응(Williamson reaction)으로 제조된 것을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명은 알카인기를 포함한 아조벤젠 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 제조한, 광 형상기억 폴리우레탄을 제공할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 아조벤젠의 몰랄 비율은 1: 0.2 내지 1인 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 20,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 알카인기를 포함한 아조벤젠은 아조벤젠 알코올 화합물과 알카인기를 포함하는 할로젠 화합물 간의 윌리엄슨 반응(Williamson reaction)으로 제조된 것 일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 광 형상기억 폴리우레탄으로 제조된 광 형상기억 폴리우레탄 성형체를 제공하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명은 폴리우레탄 백 본(Back bone)의 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트의 함량을 제어하지 않아도 기계적 물성 및 현상기억 회복률이 매우 우수한 폴리우레탄을 제공할 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명은 현상기억 회복자극으로 열을 사용하지 않고 빛을 사용함으로써 반복되는 현상회복에도 기계적 물성 및 현상회복률이 유지될 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 광 형상기억 폴리우레탄 수지의 구성 및 이의 FT-IR 및 H-NMR 그래프이다.

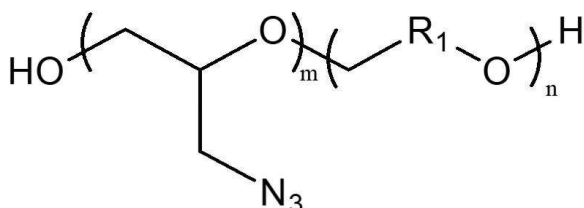
도 2는 UV 조사 시간에 따른 형상 기억 거동의 스냅 이미지이다.

도 3은 광 형상기억 폴리우레탄 수지로 조립된 정사면체의 UV 조사에 따른 광 거동을 나타낸 이미지이다.

도 4는 광 형상기억 폴리우레탄 수지의 형상 회복률을 나타내는 이미지 및 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0025] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0026] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0027] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0028] 본 발명은 알카인기를 포함한 아조벤젠 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 광반응성 화합물이 공유결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계; 를 포함하는 광 형상기억 폴리우레탄 제조방법을 제공함으로써, 폴리우레탄의 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트의 함량에 제한되지 않는 형상기억 폴리우레탄을 제조할 수 있다. 또한, 현상회복에 있어서, 열이 아닌 빛으로 현상기억 회복을 함에 따라 반복적으로 현상기억 회복을 하더라도 기계적 물성 및 현상기억 회복률이 유지되는 장점이 있다. 더욱이, 종래의 폴리우레탄의 경우 과도한 소프트 세그먼트 함량을 포함함에 따라 기계적 물성이 낮은 단점이 있지만, 본 발명의 광 형상기억 폴리우레탄의 경우 상기 소프트 세그먼트의 함량에 관계없이 폴리우레탄, 클릭반응으로 유도된 트리아졸 및 아조벤젠의 조합으로 인하여 기계적 물성이 더욱 향상되면서 동시에 광 형상기억 회복률 또한 우수한 장점이 있다.
- [0029] 이는 단순히 아조벤젠을 혼합한 폴리우레탄 보다 더욱 우수한 현상기억 회복률 및 기계적 물성을 가지는 현상으로 상기 현상은 아조벤젠이 상기 폴리우레탄과 트리아졸 공유결합됨에 따른 현저한 효과이다.
- [0030] 상기 광 형상기억 폴리우레탄에 대해 자세히 설명한다.
- [0031] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 광 형상기억 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 및 알카인기를 포함하는 아조벤젠을 클릭 반응하여 트리아졸 구조체가 형성되면서 결합된다.
- [0032] 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 아조벤젠의 몰랄 비율은 1: 0.1 내지 1인 것일 수 있으며, 구체적으로 1: 0.2 내지 0.5 인 것일 수 있으며, 구체적으로 1: 0.2 내지 0.4일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 특히, 상기 아자이드기와 알카인기를 포함한 아조벤젠의 몰랄 비율이 1: 0.2 내지 0.3를 만족함에 따라 상기 광 형상기억 폴리우레탄의 유연성이 매우 우수하면서 동시에 광 현상기억 회복률 또한 우수한 장점이 있다.
- [0033] 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올과 이소시아네이트계 화합물로 중합되는 특수한 구조의 폴리우레탄 조성물이다.
- [0034] 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 하기 화학식 1의 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] (상기 화학식 1에서 R_1 은 각각 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬렌기이며, m 및 n 은 각각 1 내지 100의 정수이다.)

[0038] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 화학식 1에서 m , n 의 몰 비율은 1:9 내지 9:1 것 일 수 있으며, 바람직하게는 m , n 의 몰 비율이 3:7 내지 7:3 일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 상기 몰 비율을 만족함에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄의 분자량 분포값(PDI)의 값이 2 이하를 만족할 수 있다.

[0040] 또한, 상기 몰 비율을 제어함에 따라, 상기 광경화성 화합물의 함량 또한 제어할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 20,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

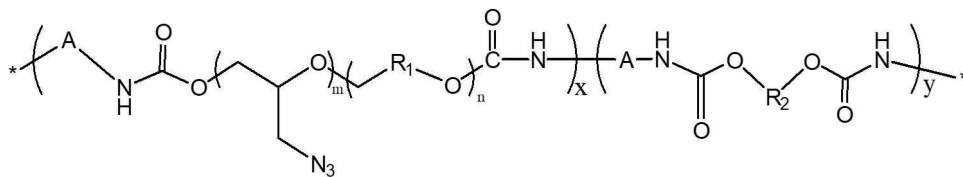
[0042] 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량이 바람직하게는 200 내지 8,000 g/mol 일수 도 있으며, 더욱 바람직하게는 500 내지 5,000 g/mol일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 또한, 상기 폴리알킬렌다이올은 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세롤 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0044] 상기 이소시아네이트계 화합물은 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 방향족 이소시아네이트계 화합물, 지방족 이소시아네이트계 화합물, 지방족 이소시아네이트계 화합물 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 방향족 이소시아네이트계 화합물일 수 있다.

[0045] 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 구체적으로, 하기 화학식 2를 만족하는 것 일 수 있다.

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] (상기 화학식 2에서, A 는 $C_6 \sim C_{30}$ 의 방향족기 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기가 치환된 $C_6 \sim C_{30}$ 의 방향족기이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬렌기이며, m , n , x 및 y 는 각각 1 내지 100의 정수이다.)

[0049] 상기 아자이드기를 갖는 폴리우레탄은 그 중량평균분자량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 2,000 내지 50,000g/mol, 구체적으로 3,000 내지 30,000g/mol인 것일 수 있다. 상기 범위에서 인장강도, 신율 등의 기계적 물성 향상에 유리한 특성을 가지나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다. 이때, 상기 중량평균분자량은 워터스(Waters)사 겔침투크로마토그래피(GPC) 장비를 이용하여 측정하였다. 분석 컬럼은 WATERS사의 Styragel HR을 사용하였으며, 표준물질로는 폴리스티렌을 사용하였다. 이동상 용매로는 HPLC급 테트라하이드로퓨란(THF)를 사용하고 컬럼히터 온도 40℃ 이동상 용매 흐름속도 1.0 mL/min의 조건으로 측정한 것이다. 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 상기 아자이드기로 인하여, 알카인기를 포함하는 화합물과 클릭 반응(Click reaction)을 진행할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 알카인기를 포함한 아조벤젠은 아조벤젠 알코올 화합물과 알카인기를 포함하는 할로젠 화합물 간의 윌리엄슨 반응(Williamson reaction)으로 제조된 것일 수 있다.

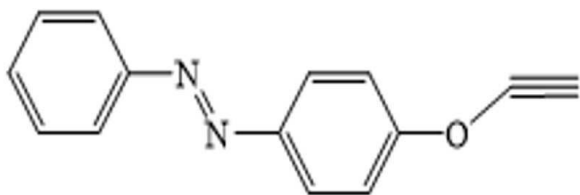
[0051] 상기 윌리엄슨 반응 또는 윌리엄슨 에터 합성 반응은 유기 할로젠화물 과 탈양성자화 알코올(알콕사이드)로부터 에터를 형성하는 유기 반응으로 상기 알카인기를 포함한 아조벤젠을 제조할 수 있는 일 예의 반응이다. 다만, 상기 알카인기를 포함하는 아조벤젠을 제조할 수 있는 방법이라면 이에 제한되지 않는다.

[0052] 상기 아조벤젠 알코올 화합물은 일 예로 4-페닐아조페놀(4-phenylazophenol)일 수 있으며, 상기 알카인기를 포함하는 할로젠 화합물은 프로파길 브로마이드(propargyl bromid)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 상기 아조벤젠의 알코올기와 알카인기를 포함하는 할로젠 기와의 윌리엄슨 반응으로 하기 화학식 3으로 표시되

는 화합물이 제조될 수 있다.

[화학식 3]



상기 윌리엄슨 반응의 조건은 통상적인 윌리엄슨 반응 조건이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 일 양태에 따라, 알카인기를 포함한 아조벤젠 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 제조한, 광 형상기억 폴리우레탄을 제공할 수 있다.

상기 광 형상기억 폴리우레탄에 대한 자세한 내용은 앞서 설명하였으므로 여기서는 생략한다.

본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 아조벤젠의 몰랄 비율은 5:1 내지 5인 것일 수 있다.

본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것일 수 있다.

본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 20,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

본 발명의 일 양태에 따라, 상기 알카인기를 포함한 아조벤젠은 아조벤젠 알코올 화합물과 알카인기를 포함하는 할로젠 화합물 간의 치환 반응으로 제조된 것일 수 있다.

본 발명의 일 양태에 따라, 상기 광 형상기억 폴리우레탄을 성형하여 광 형상기억 폴리우레탄 성형체를 제공할 수 있다.

상기 광 형상기억 폴리우레탄 성형체의 구조 모양은 제한되지 않으며, 일 예로 3D 형상일 수 있으며, 2D 형상일 수 있다. 또한, 상기 광 형상기억 폴리우레탄 성형체의 경우 의료용, 장치 부품, 웨어러블 디바이스 등에 사용될 수 있으나, 상기 광 형상기억 폴리우레탄 성형체를 사용할 수 있는 물품이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[제조예 1]

[Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol의 제조 방법]

메틸렌 클로라이드 270 g을 콘텐서가 장착된 반응기에 투입하였다. 반응 용액을 교반시키면서 개시제로 사용되 는 1,4-butanediol 5.66ml를 주사기(실린지)로 첨가하였다. 양이온 촉매인 BF₃-THF 1.746ml을 실린지로 첨가하 고, 20분간 교반시켰다. 상기 반응기에 epichlorohydrin(ECH) 118g 및 tetrahydrofuran(THF) 92g (몰 비율 1:1)를 방울방울 적하하면서 4시간 동안 천천히 첨가하였다. 4시간 동안 모든 혼합단량체의 첨가가 끝난 후 상 온(25℃에서 2시간 동안 추가 반응시켰다. 증류수 20ml를 실린지로 첨가하여 반응을 종결시켰다. 상기 증류수 첨가 후 20분간 더 교반하여 Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol를 제조하였다.

[Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol의 제조 방법]

플라스크에 Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol 100g를 넣고 DMF 100g에 녹였다. 녹인 용액을 교반 하면서 소듐아자이드(NaN₃) 110g을 첨가한 후 90℃에서 17시간 반응시켰다. 상기 용액을 감압여과하여 생성된

염을 제거하였다. 증류수 1,000ml 이 담긴 비커에 상기 용액을 부어 정제하는 과정을 5회 수행하여, Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol를 제조하였다. 상기 정제된 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol를 60℃ 진공오븐에서 24시간 건조 후, 120℃로 승온하여 4시간 추가로 건조시켜 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol를 제조하였다.

[0075] [Azido-Polyurethane의 제조 방법]

[0076] 반응기에 상기 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol 20g, 1,4-BDO(1,4 Butanediol) 1.53 ml, MDI(Methylene Diphenyl Diisocyanate) 6.5g, 용매인 DMF 28g, 촉매로 T-12(Dibutyltin dilaurate) 0.02 ml를 넣고 60℃에서 6시간 동안 교반하여 Azido-Polyurethane 용액을 제조하였다.

[0078] [제조예 2]

[0079] 알카인기를 포함하는 아조벤젠 합성 방법

[0080] 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, 100 ml), 4-페닐아조페닐(4-phenylazophenol, 5 g), 프로파길 프로마이드(propargyl bromide, 6.01 g), 포타슘 아이오다이드(potassium iodide 0.084 g), 소듐 카보네이트(sodium carbonate, 35.35 g)를 플라스크에 투입하고 이를 80 ℃에서 12시간 동안 반응시켜 알카인기를 포함하는 아조벤젠을 합성하였다. 이후, 증류수로 여러 번 세척하고 80 ℃에서 24시간 동안 건조시켜 아조벤젠 파우더를 수득하였다.

[0082] [실시에 1]

[0083] 제조예 1의 아자이드 폴리우레탄 수지 10 g을 디메틸포름아마이드 50 ml에 투입하고 이후 제조예 2의 알카인기를 포함하는 아조벤젠을 투입하고 구리 설페이트 펜타하이드레이트(copper (II) sulfate pentahydrate)를 0.12 g, (+)-소듐 L-아스코르베이트((+)-sodium L-ascorbate)를 0.6 g을 투입하여 60 ℃에서 12시간동안 반응시켰다. 상기 아조벤젠의 함량은 제조예 1의 아자이드 폴리우레탄 수지의 아자이드 기의 몰 대비 아조벤젠 몰 5:1로 적정하여 투입하였다. 이후, 여러 번 증류수로 세척하고 이를 80 ℃에서 24 시간동안 건조시켜 아조벤젠-폴리우레탄 수지를 제조하였다. 상기 아조벤젠-폴리우레탄 수지는 분자량이 30,000 g/mol, PDI 2.2로 측정되었다.

[0084] 상기 제조된 아조벤젠-폴리우레탄 수지를 디메틸포름아마이드 1ml 용액에 20wt%로 용해시켜 고분자 용액을 제조한 후, 이를 모형 틀에 투입하고 이후, 80 ℃에서 24 시간동안 건조시켜 아조벤젠-폴리우레탄 구조체를 제조하였다.

[0086] [실시에 2]

[0087] 실시예 1에서 상기 아조벤젠의 함량은 제조예 1의 아자이드 폴리우레탄 수지의 아자이드 기의 몰 대비 아조벤젠 몰 5:2로 적정하여 투입하였다. 상기 아조벤젠-폴리우레탄 수지는 분자량이 35,000 g/mol, PDI 2.6로 측정되었다.

[0089] [실시에 3]

[0090] 실시예 1에서 상기 아조벤젠의 함량은 제조예 1의 아자이드 폴리우레탄 수지의 아자이드 기의 몰 대비 아조벤젠 몰 5:5로 적정하여 투입하였다. 상기 아조벤젠-폴리우레탄 수지는 분자량이 60,000 g/mol, PDI 2.8로 측정되었다.

[0092] 도 2는 실시예 1의 아조벤젠-폴리우레탄 구조체를 손으로 당긴 후, 이를 UV 램프(파장 365 nm)으로 조사하여 형상기억 거동을 시간에 따라 나타낸 이미지이다. 도 2를 통해 상기 제조된 아조벤젠-폴리우레탄 구조체가 UV 조사에 따라, 형상기억 거동을 보였다. 또한, 도 3은 상기 제조된 아조벤젠-폴리우레탄 구조체를 3차원으로 결합

한 것으로 도 2와 동일하게 UV 조사에 따라 형상기억 거동을 보였다.

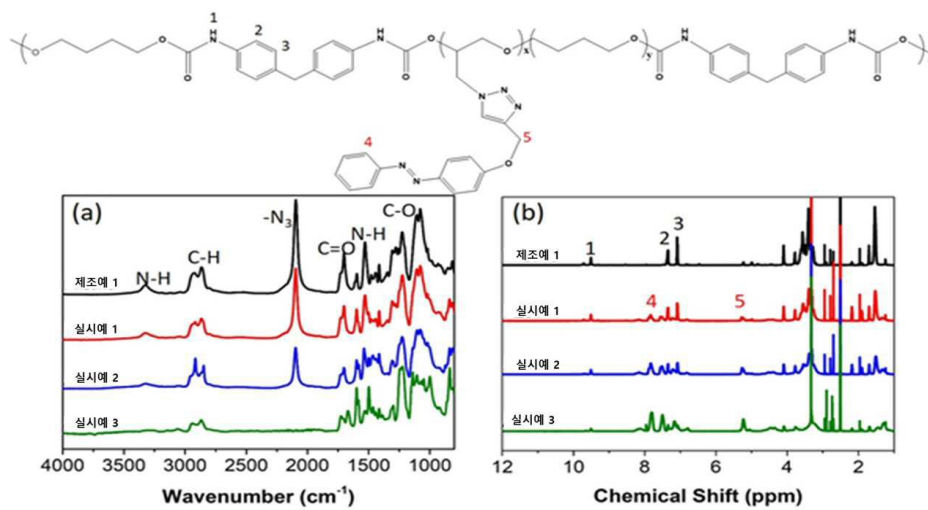
[0093] 또한, 도 4의 경우 제조된 아조벤젠-폴리우레탄 구조체를 여러 번 반복하여 형상 기억 거동 회복률을 보여주는 것으로, 10번 반복하여도 회복률이 거의 100% 인 것을 확인할 수 있다.

[0095] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

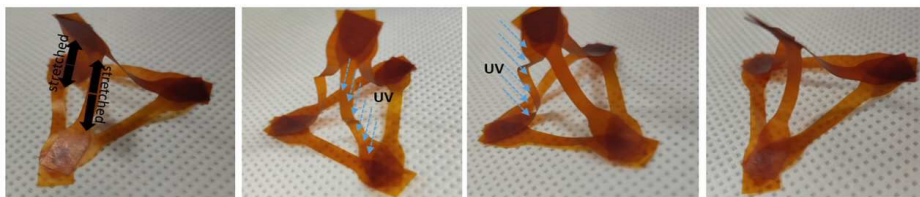
[0096] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

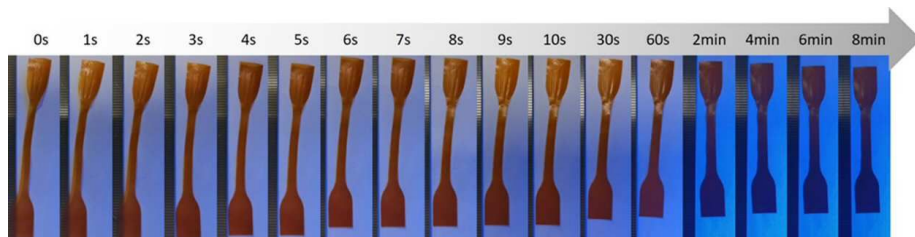
도면1



도면2



도면3



도면4

