

체온에 따른 형상기억거동의 생체기반 폴리우레탄 : 체인익스텐더의 영향

초록

이 연구에서는 폴리락타이드 공중합체 디올과 이소프로논 디이소시아네이트 (IPDI) 그리고 체인 익스텐더로부터 생체기반 형상기억 폴리우레탄을 합성하였다. 전이온도와 형상기억 특성을 조절하기위해 체인 익스텐더가 사용되었다. 이런 생체기반 폴리우레탄(bio-PU)은 28.7-34°C 범위의 T_g 값을 보였으며 이는 인체 온도와 매우 비슷하며 체인 익스텐더의 탄소사슬 길이에 의해 조절될 수 있다. 게다가 이들은 낮은 영률값 (34.7 MPa)과 높은 탄성을 (434.0%)을 가진다. 형상기억 테스트를 통하여 bio-PU는 인체온도 범위에서 90% 이상의 형상 회복율을 보이며 우수한 형상기억거동을 나타냈다. 특히 1,4-사이클로헥산디메탄올 (CHDM)과 비평면상의 링구조로 합성된 bio-PU는 가장 높은 형상 회복율을 보였으며 이것은 하드세그먼트에 있는 CHDM이 마치 "분자탄력선 (molecular spring)"과 같이 거동하기 때문이다. 그러므로 이런 형상기억 bio-PU들은 의료 분야에서 많이 응용될 것이라 기대된다.

1. 소개

형상기억 폴리우레탄 (SMPUs)는 인체 생체의학 장치로 사용될 시 유망한 반응 소재로 여겨진다. 왜냐하면 이들의 형상기억 전이온도는 가변적이며 우수한 생체 적합성을 지니기 때문이다. Hasan와 인원은 이소프로논 디이소시아네이트 (IPDI)를 폼 매트릭스에 결합하여 느린 발동 시간을 갖는 SMPU 폼 엠블릭 장치를 개발하였다. 폼 안의 IPDI는 작동시간을 늘리고 재료의 가소화를 지연시키는 주요 역할을 한다. Singhal와 인원은 생분해성 폴리카플로락톤 트리올 (PCL-t)의 사용으로 엠블릭 장치의 생체의학적인 적용을 위한 새로운 생분해성 SMPU 폼을 합성하였다. 재료의 생분해율은 PCL-t 함유량과 재료 소수성을 변경시켜 조절가능하다.

반면 바이오매스 원료로 부터의 SMPUs는 환경문제와 급속한 석유소비 때문에 많은 관심을 받고 있다. 가장 유명한 바이오기반 SMPUs (bio-SMPUs)는 현재 식물성 기름으로부터 얻어진다. 반면 석유기반 SMPUs와 비교하였을 때 식물성 오일기반 SMPUs의 한 가지 명백한 결점은 이들의 좋지 못한 기계적 특성(낮은 파단 신율)이다. 이것은 식물성 오일 폴리올의 dangling chain (결정 표면 혹은 결정 내의 결합부위에 있는 원자는 완전결정 내부의 원자와 달리 배위 불포화로 인하여 일부 결합이 절단된 상태에 있다. 이 절단된 결합을 일반적으로 단글링 본드라 한다. 여기에 원자나 분자가 접근하면 쉽게 화학결합을 이룸.)은 폴리우레탄의 마이크로-상분리와 반대효과를 가지기 때문이다. Zhu와 인원은 바이오기반 폴리에스터 디올로부터 짧은 결사슬의 bio-SMPUs를 준비하였다. 짧은 가지 사슬은 상분리에 영향을 미치지 않으며 결과적으로 그들의 기계적 강도는 만족스럽다. Zhu 이외는 석유기반에서 송진기반 체인익스텐더로 변경한 bio-SMPU를 개발하였다. 세심한 분자설계와 함께 그들은 고분자 사슬에서 공존 불가능한 하드, 소프트 세그먼트구조를 설계하였으며 최적의 형상기억성질을 가진 SMPUs를 만들었다. 반면 송진을 이용한 SMPU의 형상회복온도는 인체온도보다 매우 낮으며 이는 생체의학에 적합하지 않다. 최근에 우수한 생체적합 생분해성의 바이오기반 폴리락타이드의 SMPs가 보고되었다. 예를 들면 Jing 와 인원은 PLA디올, 디이소시아네이트 화합물 그리고 1,4-부탄디올 (BDO)을 이용하여 만든 유리전이온도(T_g) 33-63°C범위의 PLA 기반의 SMPs를 보고하였다. T_g는 PLA 디올의 분자량으로 조절되어진다. 반면 PLA 기반 SMPU는 비교적 낮은 파단신율과 높은 영률값을 보인다.

이번 연구에서는 체온에서 형상기억거동을 가지는 바이오기반 폴리우레탄 (bio-PU)을 준비하였으며 이들의 전이온도와 형상기억성질을 조정하기위해 체인익스텐더를 사용하였다. 합성된 bio-PU는 높은 신율 (434.0%)과 낮은 영률 값 (34.7 MPa)을 가진다. 형상기억테스트를 통하여 bio-SMPU는 체온범위에서 형상회복율 90%이상의 우수한 형상기억거동을 나타낸다. 이 bio-SMPUs는 의료 장치 분야에서 많은 실질적인 응용이 있을 것이라 기대되어진다.

2. 실험

2.1 재료

Stannous octoate (SnOct₂), 이소프로논 디이소시아네이트 (IPDI), 1,4-부탄디올 (BDO), 1,6-헥산디올 (HDO), 1,4-사이클로-헥산디메탄올 (CHDM)은 알라딘 산업 조합(상하이, 중국)에서 구매하였음. 에틸렌 글리콜 (EG), 테트라하이드로퓨란 (THF), N,N-디메틸 포름아미드 (DMF), di-n-부틸아미드와 하이드로클로릭 애시드 (HCl)은 순수용매이며 sinopharm chemical reagent (상하이, 중국)에서 구매하였다. 1,12-Dodecanediol (DDO) 는 TCI (상하이, 중국) L-Lactide (LA)와 -caprolactone (CL) 은 Shenzhen Esun 공업 주식회사 (선진, 중국)에서 구매하였다.

2.2 폴리락타이드 공중합체의 합성과 bio-PUs 준비

폴리 락타이드-카폴락톤 공중합체 (co-PLAols)는 SnOct₂를 촉매로 그리고 BDO를 연쇄이동반응제로 사용하여 LA와 CL의 개환중합으로 합성하였다. 질소 치환 상태에서 LA, CL, BDO 그리고 SnOct₂는 2L의 플라스크에 첨가되었으며 몰비는 LA와 CL은 3.17:1이며 LA와 CL 단량체의 전체 무게에 대해서 0.1wt%의 SnOct₂를 넣었다. 반응은 160℃에서 6시간 진행하였다. BDO와 단량체의 몰분율을 각각 1/6.6, 1/13.3, 1/21.3으로 변경함으로써 co-PLAol의 몰분자량을 각각 1000, 2000, 3000g mol⁻¹ 으로 조절하였다. 그리고 이렇게 합성한 공중합체를 각각 co-PLAol-1000, co-PLAol-2000, co-PLAol-3000 이라 칭한다.

bio-PUs는 두 단계의 반응 프로세스를 거치며 Scheme1에 보여진다. co-PLAol-3000, IPDI, 체인익스텐더의 몰분율은 1:2:1이며 합성된 바이오기반 폴리우레탄은 bio-PU-xxx라 부르며 여기서 xxx는 체인익스텐더를 나타낸다. bio-PUs의 자세한 정보는 Table 1에 요약하였다.

Table 1. 합성된 bio-PU의 정보

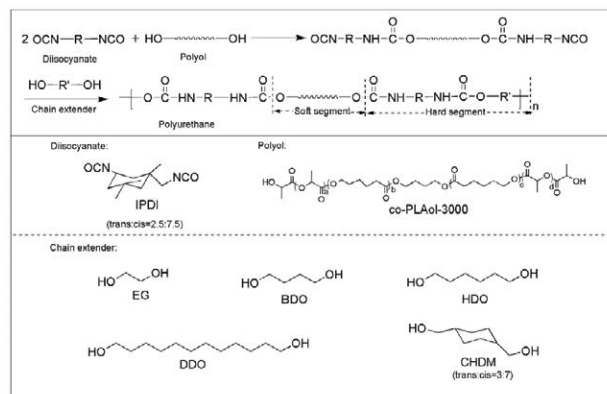
	Chain extenders	HS ^a (wt%)	M _w ^b	M _w /M _n ^b
Bio-PU-EG	EG	14.4	1.8 × 10 ⁴	2.0
Bio-PU-BDO	BDO	15.1	2.1 × 10 ⁴	2.1
Bio-PU-HDO	HDO	15.7	2.7 × 10 ⁴	2.1
Bio-PU-DDO	DDO	17.7	2.7 × 10 ⁴	2.1
Bio-PU-CHDM	CHDM	16.4	2.6 × 10 ⁴	2.1

^a는 하드세그먼트의 무게비율(HS, wt%)이며 폴리우레탄의 체인익스텐더와 IPDI의 무게퍼센트를 나타낸다.

^b는 GPC로 측정하였음.

2.3 특성

FTIR 스펙트라를 측정하기 위해 attenuated total reflection (ATR)모드를 사용한 Thermo NICOLET 6700 스펙트로미터를 사용하였다. ¹H NMR 스펙트라는 Bruker AV-400 NMR 스펙트로미터로 측정하였으며 중수소 클로로폼을 사용하였다. bio-PUs의 평균몰수와 몰분자량 (Mn, Mw)은 HLC-8320 겔 크로마토그래피를 사용하였으며 폴리스티렌을 기준으로 THF를 일루언트로 사용하였다.



Scheme 1. bio-SMPUs의 반응경로

시차 주사 열량측정 (DSC)분석은 DSC 214 Polyma instrument를 이용하였으며 질소대기에서 진행되었다. 샘플은 처음 -30°C 에서 180°C 까지 열을 주었으며 이후 -30°C 까지 냉각시켰다. 그리고 $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 속도로 180°C 까지 승온시켰다. 유리전이 온도 (Tg)는 열적기록을 배제하기위해 두 번째 열곡선으로 측정하였다. 열중량분석 (TGA)는 Perkin-Elmer Pyris Diamond 열분석기로 진행하였으며 질소분위기에서 40°C 에서 500°C 까지 $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 속도로 열을 주었다. 탐침형 원자 현미경 (dimension 3100V)에 테이핑형 원자력 현미경 (AFM)이 사용되었다. AFM 샘플은 bio-PU 용액(5wt%)을 실리콘 웨이퍼에 캐스팅하여 준비하였다. 샘플은 최소 2회 이상 DSC, TGA, AFM 측정이 이루어졌다.

인장강도는 Instron 5567 장비로 25°C 에서 100mm min^{-1} 속도로 진행되었으며 ASTM D638법으로 측정하였다. 반복 인장 시험은 ref.17에 따라 같은 장비로 실시되었다. 먼저 2mm 너비 35mm 길이 그리고 1mm 두께의 덤벨모양의 샘플을 25°C 에서 100mm min^{-1} 속도로 200% 연신율까지 ϵ_m 당긴다. 그런 다음 클램프는 20mm min^{-1} 속도로 샘플이 0.xx 힘이 될 때까지 제자리로 돌아간다. 위의 두 단계 과정을 마치면 1 사이클이 끝난다. 모든 샘플은 5번의 반복 인장시험을 진행하며 형태회복율 (Rr)은 아래의 식을 통해 계산된다.

$$R_r(N) = \frac{\epsilon_m - \epsilon_p(N)}{\epsilon_m - \epsilon_p(N-1)} \times 100\%$$

여기서 N은 사이클 반복 횟수, ϵ_m 은 재료에 미친 최대 스트레인이다.

$\epsilon_p(N)$ 과 $\epsilon_p(N-1)$ 은 샘플의 힘이 0일 때 샘플의 스트레인 값이며 $R_r(N)$ 은 두 번의 연속 사이클을 기본으로 한다.

bio-PUs의 형상기억테스트 프로그램은 다음과 같이 수행되었다. 첫 번째 시험은 37°C 에서 구부러진 각도가 측정되고 그다음 액화질소를 이용하여 Tg 아래 온도에서 쿨칭시킨다. 이로 인해 샘플은 37°C 에서 자유롭게 회복된다.

3. 결과 및 토론

3.1 bio-PUs의 합성 및 특성

높은 파단신율과 낮은 영률 값을 가지는 bio-SMPUs를 합성하기 위하여 co-PLAols가 소프트 세그먼트로 사용되었으며 이것은 PLA 디올 대신 사용되었다. Scheme 1에서 보듯이 bio-PUs는 두 단계의 중합 프로세스를 거쳐 만들어지며 FTIR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라를 통하여 판별하였다. Fig. 1은 합성된 bio-PUs의 FTIR 스펙트럼이다. 이 FTIR 스펙트럼들은 매우 흡사하며 3360cm^{-1} 에서 NH 흡수 피크를 그리고 1530cm^{-1} 에서 아마이드 II를 나타내며 이는 우레탄 작용기에서 나타나는 특징이다. 반면에 co-PLAol의 특성인 2270cm^{-1} 에서 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 의 신축 진동 밴드 그리고 3500cm^{-1} 에서의 OH 신축 피크는 사라졌다. 이 결과는 모든 IPDI가 co-PLAol 그리고 체인익스텐더와 반응이 이루어진것을 의미한다. 그리고 1750cm^{-1} 과 1200cm^{-1} 에서의 흡수 피크들은 C=O의 신축 진동과 co-PLAol의 에스터 그룹 C-O-C를 각각 나타낸다.

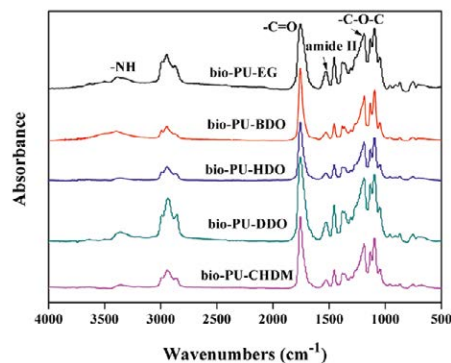


Fig. 1 bio-PU의 FTIR 스펙트럼

합성된 bio-PU의 ¹H NMR 스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었다. 모든 스펙트럼에서 5.17ppm 시그널은 co-PLAol에서의 C=O에 붙어있는 -CH-를 나타내며 2.32, 1.64, 1.29, 1.62, 4.08 ppm은 각각 co-PLAol의 수소원자 -C=O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O를 나타낸다. 그리고 2.88ppm은 NH-COO-와 헥사토믹 링 사이의 -CH₂-의 수소원자 NH-COO에 붙어있는 헥사토믹 링의 수소원자는 3.74ppm에서 나타났으며 이를 통해 IPDI는 co-PLAol, 체인 익스텐더와 반응한 것을 알 수 있다. 그리고 체인 익스텐더에 존재하는 수소원자는 Fig.2와 같다.

상기의 결과는 다른 체인 익스텐더를 지닌 bio-PU가 성공적으로 생성된 것을 나타낸다. 생성된 bio-PU의 열적, 기계적 특성과 형상 기억 특성은 다음 섹션에서 설명하겠다.

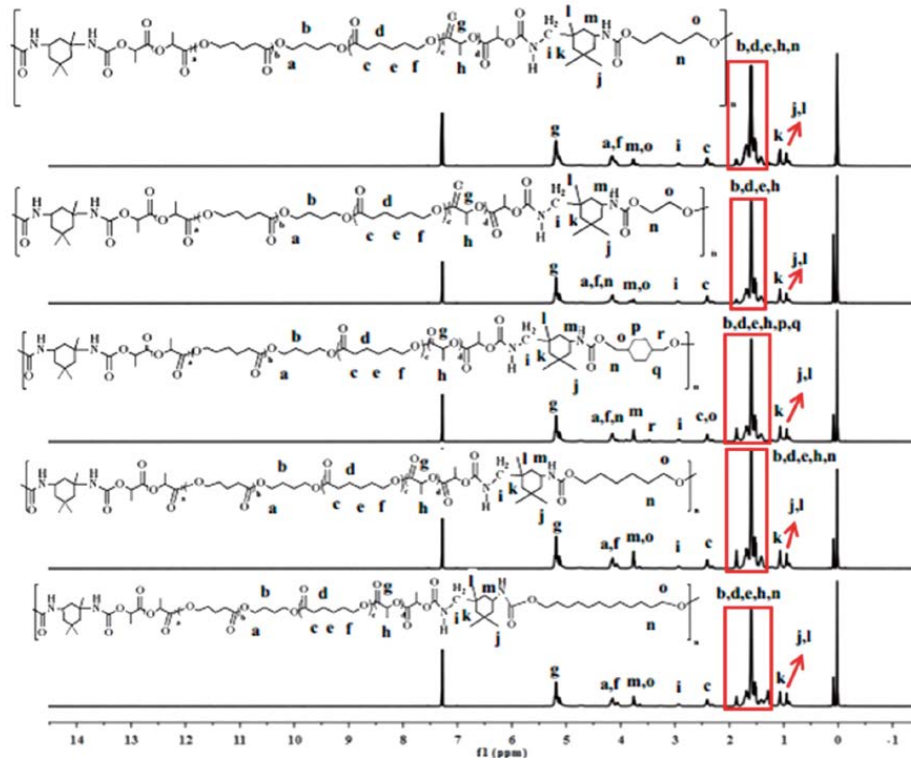


Fig. 2 합성된 bio-PU의 ¹H NMR 스펙트럼

3.2 bio-PU의 열적 기계적 특성

Fig.3은 생성한 다른 체인을 지닌 bio-PU의 DSC 커브를 나타낸다. 그리고 이들의 T_g 값은 Table 2에 나타내었다. 합성된 모든 bio-PU는 오직 하나의 T_g를 나타내며 DSC 커브 중 용융이나 결정 피크는 보이지 않았다. 이것은 합성된 bio-PU가 무정형 특성을 나타낸다. 체인 익스텐더의 탄소 사슬 길이는 bio-PU-EG로부터 bio-PU-DDO까지 증가할 때 T_g 값은 34.0°C에서 28.7°C로 감소하게 되며 이것은 아마도 사슬의 유동성이 증가하기 때문이다. bio-PU-CHDM의 T_g 값은 bio-PU-EG와 같이 34°C이다. 무정형의 PU에서 T_g는 형태 전이 온도 (T_{trans})로 쓰이며 그래서 모든 합성된 bio-PU의 T_{trans} 값은 체온과 아주 유사하다는 것을 알려준다. 이들 합성된 bio-PU들은 의료 장치 분야에서 많이 적용될 것이라 기대된다.

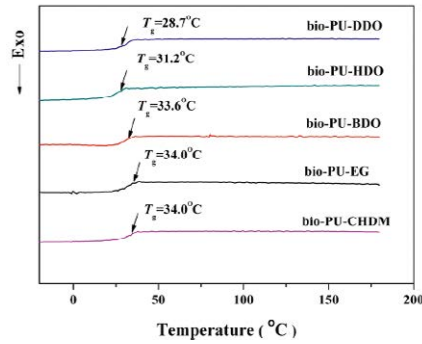


Fig. 3 bio-PU의 DSC 곡선

bio-PUs의 열적 안정성은 TGA로 분석하였다. Fig. 4는 bio-PUs의 TGA 무게 감소 곡선을 나타내며 이들의 무게 감소 온도는 Table 2에 요약되어 있다. Table 2를 통해 합성된 bio-PUs의 $T_{5\%}$ 그리고 T_{max} 값은 각각 200°C 300°C이며 이것은 PU의 우수한 열적 안정성을 설명한다. 더욱이 bio-PU-CHDM은 bio-PUs 보다 더 높은 열적 안정성을 보이며 이유는 주사슬 구조에 풍부한 사이클릭 컴포넌트를 가지기 때문이다.

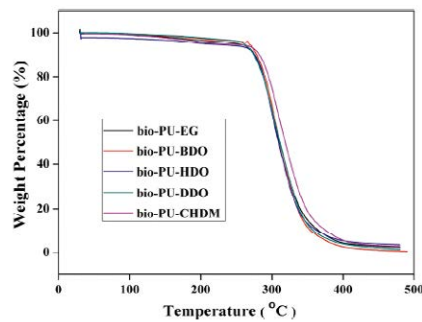


Fig. 4 bio-PU의 TGA 곡선

Fig. 5는 다른 체인 익스텐더로부터 합성된 bio-PUs의 전형적인 응력변형곡선을 보여준다. 측정은 파단 전까지의 값을 나타내었다. Table 2는 각각 PU의 자세한 인장강도, 신율, 영률 값을 요약하였다. Table 2로부터 모든 bio-PUs는 낮은 영 모듈러스 (34.7 MPa) 그리고 높은 신율 (434.0%)를 가진다. PU의 인장강도는 2.3 ~ 3.2 MPa 이다. bio-PU-EG를 제외하고 모든 bio-PUs의 신율 값 범위는 372.6% ~ 434.0%이다. 체인 익스텐더의 탄소 사슬 길이는 bio-PU-EG에서 bio-PU-BDO까지 증가되었으며 신율 값은 EG의 낮은 탄소 사슬 때문에 261.3%에서 434%로 증가하였으며 이는 PU 사슬의 유연성 감소가 원인이다. 반면 체인 익스텐더의 탄소사슬 길이 증가는 하드세그먼트의 구성비를 높이며 (HS, Table 1 참조) 이거는 신율을 감소시킨다.

Table 2. bio-PU의 열적 기계적 특성

	T_g (°C)	$T_{5\%}^a$ (°C)	T_{max}^b (°C)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Young's modulus (MPa)
Bio-PU-EG	34.0	251.0	300.6	2.3 ± 0.1	261.3 ± 15	59.4 ± 2.3
Bio-PU-BDO	33.6	267.8	304.1	3.2 ± 0.2	434.0 ± 25	34.7 ± 1.7
Bio-PU-HDO	31.2	208.0	300.7	2.6 ± 0.1	432.0 ± 25	35.1 ± 1.8
Bio-PU-DDO	28.7	260.6	300.6	2.3 ± 0.1	372.6 ± 18	36.0 ± 2.0
Bio-PU-CHDM	34.0	255.6	306.3	2.4 ± 0.1	417.0 ± 20	58.6 ± 2.1

^a $T_{5\%}$ 는 샘플의 5% 무게감소시 온도

^b T_{max} 는 샘플의 무게감소가 가장 높을 때 온도

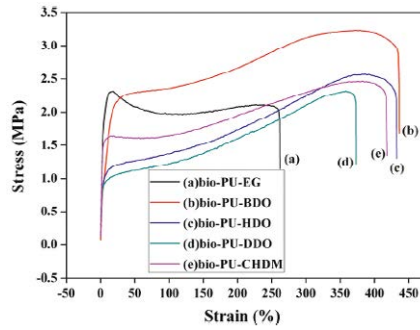


Fig. 5 bio-PU의 응력변형곡선

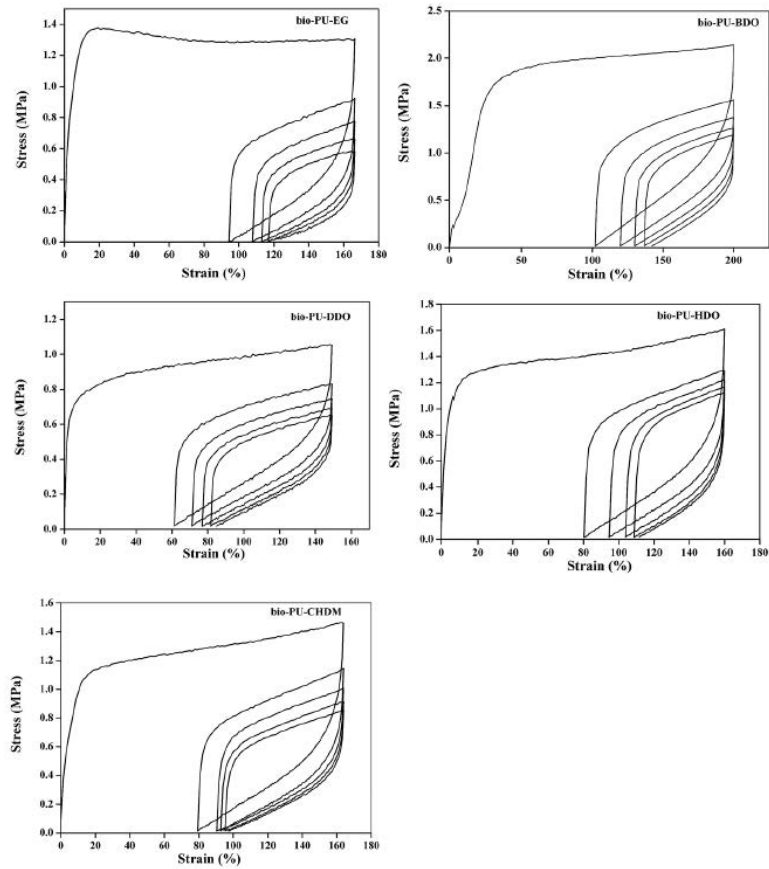


Fig. 6 bio-SMPU의 반복인장곡선

3.3 바이오기반 폴리우레탄의 형상기억 특성

반복 인장 테스트는 다른 체인 익스텐더를 가진 bio-PU의 형상 회복 특성을 알아보기 위해 사용되었다. Fig. 6은 이들 200% 일정한 스트레인 샘플의 반복인장곡선을 나타내며 이들의 각각 사이클에서의 회복율을 Table 3에 요약하였다.

우리는 모든 샘플의 회복능력이 반복횟수의 증가와 함께 높아지는 것을 볼 수 있었으며 두 번째 사이클 이후부터 대부분 일정하게 유지된다는 것을 다른 조사자로부터 보고되어졌다. 이 결과는 수소 결합과 같이 물리적으로 약한 가교결합점이 첫 번째 사이클 중에 파괴되었으며 이로 인해 영구적인 변형을 초래하였다. 그리고 PU는 최초 두 번의 사이클을 통해 이상적인 엘라스토머 구조를 형성하였다. 그러므로 그 다음의 사이클 이후부터 bio-PUs는 90% 이상의 회복율을 가진다.

Table 3 반복인장 테스트의 200% 스트레인지 회복율

	$R_r(1)$ (%)	$R_r(2)$ (%)	$R_r(3)$ (%)	$R_r(4)$ (%)	$R_r(5)$ (%)	R_b^a (%)
Bio-PU-EG	43 ± 0.2	81 ± 0.3	91 ± 0.1	93 ± 0.2	94 ± 0.5	88 ± 0.3
Bio-PU-BDO	49 ± 0.1	82 ± 0.2	87 ± 0.3	90 ± 0.1	91 ± 0.2	88 ± 0.1
Bio-PU-HDO	50 ± 0.3	82 ± 0.4	86 ± 0.1	91 ± 0.2	94 ± 0.5	90 ± 0.4
Bio-PU-DDO	51 ± 0.2	85 ± 0.5	93 ± 0.4	93 ± 0.4	95 ± 0.8	90 ± 0.2
Bio-PU-CHDM	52 ± 0.3	87 ± 0.1	97 ± 0.1	96 ± 0.1	97 ± 0.6	92 ± 0.1

^a R_b 는 인장테스트시 샘플의 파단 후 15초 간격으로 측정된 회복율

또한 처음 사이클에서의 회복율은 체인 익스텐더의 탄소사슬 길이의 증가와 함께 상승하였다. 이것은 탄소 사슬길이가 긴 체인 익스텐더로 합성된 bio-PU는 낮은 T_g 를 가지며 이는 더 적은 영구변형을 초래하기 때문이다. 모든 합성 bio-PUs의 T_g 값은 시험 온도인 25°C보다 높으며 이로 인해 비교적 높은 영구변형과 낮은 회복율을 첫 번째 사이클에서 나타낸다. 다른 bio-PU와 비교하여 bio-PU-CHDM은 더 높은 형태회복 성능을 보인다. PU의 마이크로 상분리 증가는 형상 기억 성능을 증가하게 한다. Fig 7은 AFM의 톱핑 모드에서 바이오기반 형상 기억 PU의 상 형태를 나타낸 것이다. 이전의 연구자들은 상 이미지로부터 소프트 세그먼트는 좀 더 어두운 영역과 일치하며 하드 세그먼트는 밝은 영역이라고 하였다. AFM 이미지로부터 체인 익스텐더의 탄소사슬 길이는 bio-PU-EG에서 bio-PU-DDO로 증가할 때 마이크로 상분리가 점점 늘어나며 이로 인해 긴 탄소사슬의 bio-PU가 더 나은 형상 기억 특성을 나타냄을 설명한다. bio-PU-DDO의 마이크로 상분리가 bio-PU-CHDM과 비슷하지만 bio-PU-DDO는 더 높은 형태 회복 성질을 가지고 있는데 이는 CHDM의 비대칭 비평면결합 링구조가 마치 “분자 탄력선”역할을 하기 때문이며 이것은 외부응력을 흡수하며 가교결합을 안정화시킨다.

또한 합성된 bio-PU의 형상 기억 성질은 인체온도에서 측정되었다. Fig. 8은 체온 (37°C)에서 bio-PU-CHDM의 형태 회복 프로세스를 나타낸다. 샘플을 37°C에서 구부러진 모양으로 변형되며 이후 급속하게 상온으로 냉각되어지며 이후 37°C에서 1분 만에 원래 모양 상태로 돌아온다. 이와 유사하게 bio-PU-BDO는 회복되는 시간은 약 2분이었다. 체인 익스텐더의 탄소 사슬 길이가 증가되면서 회복 시간은 줄어들었다. 더욱이 Table 3과 같이 부러진 샘플의 회복률 (R_b) 값 역시 형상 기억 특성을 측정하기 위해 사용되었다. bio-PU-CHDM은 가장 높은 회복능력 (92%)을 보였다. 이것의 결과는 하드 세그먼트의 비평형 링구조는 형상 기억 특성에 플러스 요인임을 나타낸다.

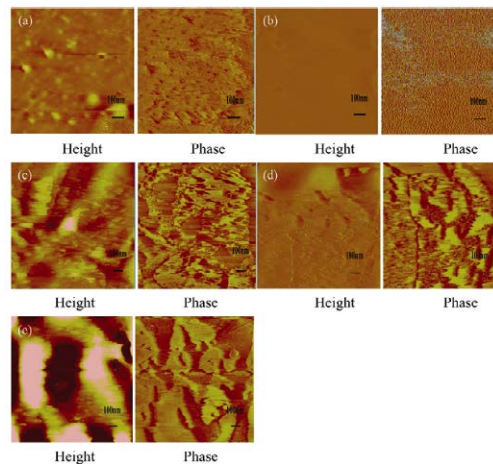


Fig.7 bio-SMPU의 AFM 이미지 (a)bio-PU-EG (b)bio-PU-BDO (c)bio-PU-HDO (d)bio-PU-DDO (e)bio-PU-CHDM

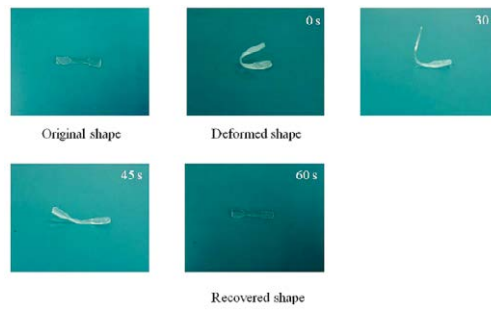


Fig. 8 37°C에서 bio-PU-CHDM의 형상 기억 회복 단계 이미지

4. 결론

폴리락타이드 공중합체와 각각 다른 체인 익스텐더로부터 바이오 기반 형상 기억 PU를 성공적으로 합성하였으며 특성을 분석하였다. 바이오 기반 PU는 낮은 영률 값 (34.7MPa)과 높은 신율 (434.0%)을 가진다. 체인 익스텐더의 탄소사슬 길이가 bio-PU-EG에서 bio-PU-DDO로 증가되면서 Tg 값이 낮아졌으며 마이크로 상분리가 증가하게 되었으며 이로인해 형상 기억 특성이 증가하였다. CHDM의 비평형 링구조를 가진 bio-PU는 가장 높은 형상 회복력을 보였다. 모든 합성된 바이오 기반 PU는 인체 온도에서 높은 형상 회복 능력을 가지며 이는 많은 의료분야에 전도유망하게 적용된다.