

스마트 윈도우용 가교 열감응성 폴리(N-이소프로필아마이드) 겔 소재의 제조 및 특성 - 물/글리세롤 혼합용매 중의 글리세롤 함량의 영향 -

박재형^{1,2}, 김일진², 이동진², 심재학², 송민섭², 이영희¹, 유중환³, 김한도^{1,*}

¹부산대학교 유기소재시스템공학과
46241 부산광역시 금정구 부산대학교 63번길 2

²한국신발피혁연구원
47154 부산광역시 부산진구 당감서로 152

³주케이엔더블유
10832 경기도 파주시 파주읍 둔유2로 60

(2018년 1월 24일 접수; 2018년 2월 28일 수정본 접수; 2018년 2월 28일 채택)

Preparation and Properties of Crosslinked Thermo-responsive Poly(N-isopropylacrylamide) Gel Materials for Smart Windows - Effect of Glycerol Content in Water/Glycerol Solvent -

Jae-Hyong Park^{1,2}, Il-Jin Kim², Dong-Jin Lee², Jae-Hak Sim², Min-Seop Song²,
Young-Hee Lee¹, Jung-Whan Yoo³, and Han-Do Kim^{1,*}

¹Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea

²Korea Institute of Footwear and Leather Technology
152, Danggamseo-ro, Busanjin-gu, Busan, 47154, Korea

³KNW
60, Donyu 2-ro, Paju-eup, Paju-si, Gyeonggi-do, 10832, Korea

(Received for review January 24, 2018; Revision received February 28, 2018; Accepted February 28, 2018)

요 약

온도 변화에 따라 상 전이를 나타내는 열 감응성 고분자는 외부 온도 감응으로 태양광 투과 조절이 가능하므로 스마트 윈도우용 소재로 적용 가능하다. 넓은 온도 범위에서 사용 가능한 스마트 윈도우용 열감응성 고분자의 개발은 바람직하다. 고 성능 스마트 윈도우용 소재를 얻기 위하여, 단량체 N-isopropylacrylamide, 가교제 N, N'-methylenebisacrylamide (MBAm), 산화개시제 ammonium persulfate (APS)/촉매 tetramethylene diamine 및 혼합용매(물/글리세롤)를 사용하여 3차원의 열감응성 (thermoreponsive) poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm) 겔을 제조하였다. 본 연구에서는 혼합용매 중의 글리세롤의 함량이 가교된 PNIPAm 겔 필름의 하한임계온도(low critical solution temperature, LCST), 어는점 및 태양광의 투과도에 미치는 영향을 조사하였다. 글리세롤 함량이 0 wt%에서 10 wt%로 증가하면 PNIPAm 겔 필름의 LCST/어는점은 각각 34.3/6.3 °C에서 28.2/-6.5 °C로 감소함을 알 수 있었다. LCST보다 낮은 25 °C에서는 본 연구에서 합성한 모든 PNIPAm 겔 필름은 투명(광투과)하지만 LCST보다 높은 45 °C에서는 불투명하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 본 연구에서 합성한 PNIPAm 겔 소재는 -6.5 °C 부근에서도 스마트 윈도우용 소재로 활용할 가능성이 높음을 알 수 있다.

주제어 : 스마트 윈도우용 소재, 열감응성 고분자, 폴리(N-이소프로필아마이드), 글리세롤, 하한임계온도

Abstract : Thermo-responsive polymers that exhibit phase transition in response to temperature change can be used as materials for smart windows because they can control solar light transmission depending on the outside temperature. The development of

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimhd@pusan.ac.kr; Tel: +82-51-510-2410; Fax: +82-51-512-8175

doi: 10.7464/ksct.2018.24.2.112 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

thermo-responsive polymers for smart windows that can be used over a wide temperature range is desirable. To obtain high performance smart windows materials, three-dimensional thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm) gels were prepared by free radical polymerization from monomer N-isopropylacrylamide, N, N'-methylenebis acrylamide (MBAm) as a crosslinking agent, ammonium persulfate (APS) as a strong oxidizing agent/tetramethylene diamine as a catalyst, and a mixture of two solvents (water/glycerol). This study examined the effect of glycerol content on the lower critical solution temperature (LCST), freezing temperature and the solar light transmittance of crosslinked PNIPAm gel films. The LCST and freezing temperature of PNIPAm gel films were found to be significantly decreased from 34.3 and 6.3 °C to 28.2 and -6.5 °C with increasing glycerol content from 0 wt% to 10 wt%, respectively. It was found that the transparent PNIPAm gel films at 25 °C (temperature < LCST) were converted to translucent gels at higher temperature (45 °C) (temperature > LCST). These results suggested that the crosslinked PNIPAm gel materials prepared in this study could have high potential for application in smart glass materials.

Keywords : Thermo-responsive polymer, poly(N-isopropylacrylamide), Glycerol, Low critical solution temperature, Smart window

1. 서 론

열 감응성(thermo-responsive) [혹은 온도 감응성(temperature-responsive)] 고분자는 온도 변화에 따라 상전이를 나타내는 물질로써 약물 전달, 센서, 분리용 재료 등 다양한 분야에 사용 가능하다[1-6]. 기존의 스마트 윈도우는 감전 변색(전기 변색, electrochromic), 또는 가스 및 빛과 같은 외부 자극에 특성이 발현되는 소재를 적용하여 왔다[7-9]. 하지만 온도 감응성 소재를 스마트 윈도우에 적용하게 되면 온도 감응만으로도 태양광 조절이 가능하기 때문에 기존 전기 및 에너지 소비 감축을 할 수 있어 고효율의 건축물을 만들 수 있다[10]. 따라서 최근 이러한 온도 감응성 소재를 스마트 윈도우에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 실외 온도가 열감응성 소재의 하한 임계 온도(low critical solution temperature, LCST)보다 높을 경우, 태양광(250 ~ 2500 nm)의 투과율을 감소시켜 태양에너지의 투입을 최소화하여 실내의 온도를 낮추기 때문에 실내에서 사용되는 냉방용 전기제품의 에너지 소비가 감소된다. 현재 다소 높은 하한 임계 온도(LCST: ~ 68 °C)를 나타내는 vanadium dioxide (VO₂)가 대표적인 온도 감응형 소재로 사용되고 있다[11,12].

효과적인 에너지 절감을 위해서는 LCST 이상에서의 광 투과율과 LCST 이하에서의 광 투과율의 차이가 70% 이상이어야 하며, LCST 이하에서는 높은 투과율을 나타내며, LCST 이상에서는 낮은 투과율을 나타내어야 한다. 그리고 열감응성 소재의 LCST는 용도에 따라 조절이 가능하여야 한다.

대표적인 열(온도) 감응성 고분자 PNIPAm의 경우 농도, pH 및 이온 강도에 비교적 민감하지 않으며 가격적으로 일어나는 투명-불투명 상전이를 가지며, 비교적 낮은 가격으로 제작 가능한 장점을 가지고 있다[13-16]. 그리고 PNIPAm의 LCST는 약 34 °C로 사람이 실제 생활하는 공간에서 태양광이 차단되는 온도로 설정되기에 대체적으로 적합하다. PNIPAm은 LCST 이하에서는 극성 그룹인 아마이드 그룹과 물 분자간의 수소결합에 의해 음의 값을 가지는 ΔH_{mix} 가 지배적으로 작용하여 ΔG_{mix} 가 음으로 나타나기 때문에 고분자 사슬이 물에 분산(용해)되어 투명한 상을 나타낸다. 하지만 LCST 이상에서는 PNIPAm의 소수성 그룹간의 상호반응이 일어나면서 음

집이 일어나 음의 값을 지닌 ΔS_{mix} 가 지배적으로 작용하여 ΔG_{mix} 가 양이 되므로 고분자가 용매로부터 분리되어 불투명한 상을 나타낸다[17-19]. 열감응성 고분자를 스마트 윈도우로 적용하기 위해서는 LCST를 용도에 따라 넓은 범위를 가질 수 있게 조절이 가능하고 추운 환경에서도 사용이 가능하도록 비점을 조절할 있도록 하여야 한다. 기존에 보고된 물을 기반으로 제조된 열감응 소재 PNIPAm의 경우 어는점이 0 °C 수준으로 영하의 추운 환경에서 실제 적용되기에는 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 물과 글리세롤 혼합용매를 사용하여 열(온도) 감응성 고분자인 가교 poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm) 겔을 합성하여 글리세롤의 함량의 변화에 따른 PNIPAm 겔의 LCST 변화(LCST 저하), 어는점의 변화(어는점 강하), 광 투과율 및 투명-불투명 전이 등에 대한 연구를 수행하였으며, 본 연구에서 합성된 PNIPAm을 저온에서 스마트 윈도우로 적용할 수 있는 가능성을 검토하였다.

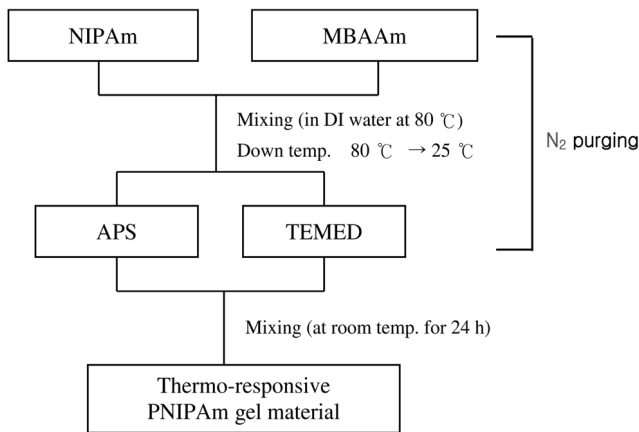
2. 실험방법

2.1. 실험 재료 및 시약

본 실험에 사용한 모노머는 N-isopropylacrylamide (NIPAm, TCI, Japan)을, 가교제는 N, N'-methylenebisacrylamide (≥ 99%, MBAM, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 개시제는 ammonium peroxydisulfate (APS, Sigma-Aldrich, USA)를, 촉매제로 N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (TEMED, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 용매는 물(DI water)과 글리세롤(glycerol, ≥ 99.5%, Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다.

2.2. 열감응성 소재 합성

대표적인 열감응성 PNIPAm의 합성 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 먼저 모노머인 NIPAm (2 g)과 가교제인 MBAAm (30 mg)을 칭량한 후 70 °C의 물/글리세롤(0, 1, 3, 5, 7, 10 wt%)에 충분히 용해시킨다. 이 때 온도는 70 °C로 맞추고 질소를 퍼지(purge)시켜 산소와의 반응을 차단하였다. 충분히 용해되어 투명한 액상의 형태가 되면 다시 상온으로 온도를



Scheme 1. Synthesis process of the thermo-responsive PNIPAm gel materials.

N-isopropylacrylamide (NIPAm)-monomer/N,N-methylenebis(acrylamide) (MBAAm)-crosslinker/ammonium persulfate (APS)-initiator/N,N,N,N-tetramethylethylenediamine (TEMED)-accelerator

Table 1. Sample designation and composition of thermo-responsive PNIPAm gel materials

Sample designation	Composition					
	NIPAm (g)	NBAAm (g)	APS (mL)	TEMED (mL)	Water (g)	Glycerol (g)
P-G-0	2.00	0.03	1.00	0.60	50.00	0
P-G-1	2.00	0.03	1.00	0.60	49.50	0.50
P-G-3	2.00	0.03	1.00	0.60	48.50	1.50
P-G-5	2.00	0.03	1.00	0.60	47.50	2.50
P-G-7	2.00	0.03	1.00	0.60	46.50	3.50
P-G-10	2.00	0.03	1.00	0.60	45.00	5.00

낮춘 뒤 개시제인 APS (1 mL)와 촉매 TEMED (0.6 mL)를 넣고 vibrator를 통해 분산 시켜 준다. APS는 물에 5 wt%의 농도로 미리 희석시켜 사용하였다. 그리고 상온에서 26 시간 동안 반응시켜 열감응성 소재를 합성하였다. Table 1에 물/글리세롤을 혼합용매로 사용하여 합성한 열(온도)감응 소재의 글리세롤 함량에 따른 시료명과 조성비를 나타내었다.

2.3. 측정 및 분석

열감응성 PNIPAm 조성물의 구조는 적외선분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Thermo scientific, USA)를 사용하여 확인하였다. FTIR 스펙트라는 Attenuated total reflectance (ATR, ZnSe crystal) 기구를 사용하여 파수 (wave number) 4000 ~ 400 cm^{-1} 범위에서 32 scan, resolution 16으로 측정하였다.

PNIPAm의 low critical solution temperature (LCST) 측정은 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC Q25, TA instrument, USA)를 사용하여 분석하였다. 상 전이가 일어나는 온도에서 발열량 변화를 측정하였으며, 질소 분위기 하

에서 수행하였다. DSC는 온도 범위 -50 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 로 측정하였다.

PNIPAm의 투과율은 자외선/가시광선/근적외선 분광광도계(UV-VIS-NIR spectrometer, V-770, JASCO, Japan)를 사용하여 측정하였다. 상온 및 고온에서의 투과율을 측정 비교하기 위해 온도 제어장치를 장착하였으며 LCST 이하인 25 $^{\circ}\text{C}$ 와 LCST 이상인 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PNIPAm 소재 합성의 확인

Figure 1은 PNIPAm 물질의 합성을 확인하기 위하여 측정 한 FTIR 곡선을 나타낸 것이다. Figure 1(a)는 물만을 용매로 사용하여 제조된 시료 P-G-0의 FTIR 곡선을 나타낸 것으로 3300 cm^{-1} 의 N-H stretching, 1540 cm^{-1} 의 N-H bending 및 1650 cm^{-1} 의 C=O stretching, 1100 cm^{-1} 의 C-N stretching의 특성 피크를 확인하였다. 또한 C=C stretching으로 나타나는 1630 cm^{-1} 에서의 흡수 피크가 사라진 것도 확인하였다. Figure 1(b)는 물/글리세롤(90/10 wt%) 혼합용매를 사용하여 제조한 시료 P-G-10의 FTIR 곡선을 나타낸 것으로 Figure 1(a)와 전체적인 피크는 유사하나 glycol의 O-H 영향으로 3300 cm^{-1} 부근에서의 흡수 곡선이 Figure 1(a)보다 더 넓게 나타나는 것을 확인하였다. 이상의 결과로부터 열감응 소재로 사용하기 위한 PNIPAm의 합성이 잘 되었음을 확인하였다[20].

3.2. 열감응성 PNIPAm 겔 필름의 열적 특성 분석

Figure 2(a)는 PNIPAm의 저온 DSC 측정 결과로 질소 분위기 하에 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 로 승온하면서 50 $^{\circ}\text{C}$ 까지 측정 한 동적 DSC 곡선을 나타낸 것이다. PNIPAm의 DSC 측정 중 heat flow의 변화가 나타나는 곡선의 피크 지점을 읽어 상전이 온도(LCST)로 정의하였다. 용매가 물로만 이루어진 PNIPAm의 경우 34 $^{\circ}\text{C}$ 에서 상전이가 시작되는 것을 확인 할 수 있었다.

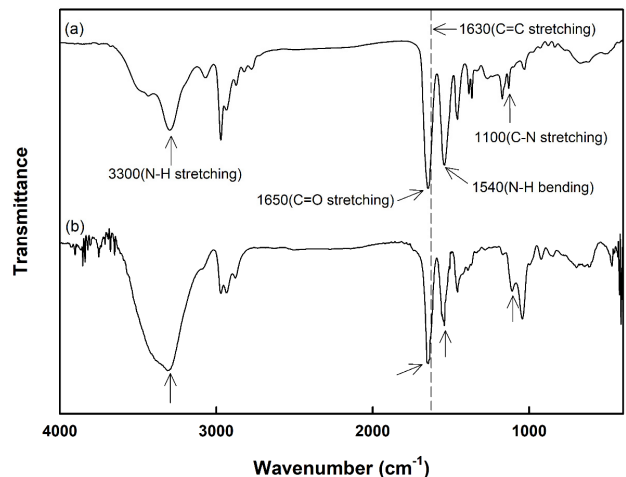


Figure 1. FTIR spectra of thermo-responsive PNIPAm gel films (a) P-G-0 and (b) P-G-10.

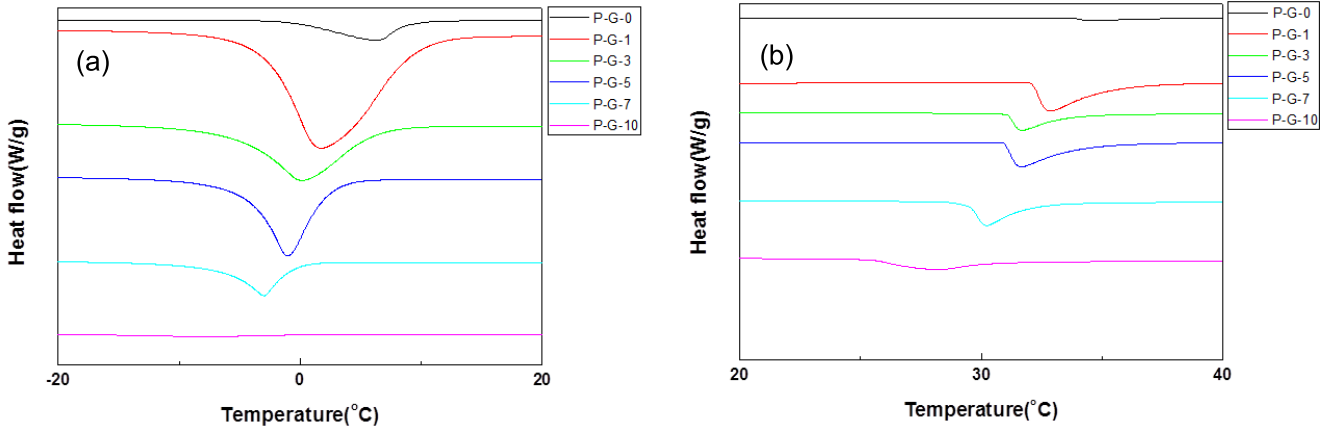


Figure 2. DSC analysis for the (a) LCST and (b) freezing temperature of thermo-responsive PNIPAm gel materials.

PNIPAm 경우 LCST 이하에서는 acrylamide의 극성부분(아미드 그룹)과 물이 수소결합을 형성하여 물에 분산되어 투명하지만 LCST 이상이 되면 소수성인 이소프로필(isopropyl) 그룹의 작용으로 탈수현상(dehydration)이 일어나면서 응축이 되어 물에 용해되지 않아 불투명해 진다. 본 연구에서는 PNIPAm의 LCST 조절을 위해 혼합용매를 사용 하였다. 용매 조절에 있어 글리세롤의 함량이 0, 1, 3, 5, 7, 10 wt%인 경우 LCST는 각각 34.3, 32.8, 31.7, 31.6, 30.2, 28.2 °C를 나타내었다. 이 결과 글리세롤의 함량이 증가함에 따라 LCST가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 LCST의 감소는 글리세롤이 PNIPAm 고분자의 LCST를 조절하는데 효과적인 용매임을 나타낸다. 이러한 글리세롤의 첨가로 인한 LCST 감소 현상은 PNIPAm과 용매 사이의 수소결합과 PNIPAm 사슬 사이의 소수성 그룹의 응집에 의해 설명 될 수 있다. PNIPAm 고분자의 LCST 이하에서의 수소결합과 LCST 이상에서의 소수성 그룹 탈수화 현상 모두 글리세롤 함량이 증가함에 따라 약화되어 PNIPAm의 상전이 거동이 점차 억제되므로 나타난 결과라 추정된다. 즉 LCST 이하의 수소결합과 LCST 이상의 소수성 그룹 탈수화 현상이 일어나기 위한 절대 엔트로피가 감소되어 상전이 현상이 일어나는데 낮은 에너지가 필요하기 때문에 나타난 결과라 생각된다. 이러한 특성으로 인해 글리세롤이 용매로 첨가되게 되면 LCST 감소 효과를 나타낼 수 있다.

Figure 2(b)는 PNIPAm의 어는점을 측정된 결과이다. 열감응성 고분자 소재를 스마트 글라스로 사용하기 위해서는 저온에서의 특성도 중요하다. 즉 한 겨울 영하권의 날씨에서도 소재 특성의 변화가 없어야 한다. 용매를 물로만 사용하여 합성된 열감응성 PNIPAm소재의 경우 어는 점이 약 6.5 °C로 측정되었다. 이러한 경우 실제 겨울 환경에서 스마트 창호용 소재로 적용되기에는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 개선하기 위하여 물과 글리세롤의 혼합 용매를 사용하여 합성한 PNIPAm 겔의 어는점의 변화를 조사하였다. 합성된 PNIPAm 겔 소재의 어는점에 대한 측정값을 Table 2와 Figure 3에 나타내었다. Table 2에서 나타난 바와 같이 글리세롤이 들어간 열감응성 PNIPAm 겔의 어는 점은 글리세

Table 2. LCST and freezing temperature of thermo-responsive PNIPAm gel materials

Sample designation	LCST (°C)	Freezing temperature (°C)
P-G-0	34.3	6.3
P-G-1	32.7	1.7
P-G-3	31.7	0.1
P-G-5	31.6	-1.0
P-G-7	30.2	-3.0
P-G-10	28.2	-6.5

롤 함량이 0 wt%에서 10 wt%로 증가함에 따라 점차 낮아지는 것(6.3 ~ -6.5 °C)으로 나타났다. 글리세롤 함량이 10 wt%인 시료 P-G-10의 어는점이 -6.5 °C이었으며 용매로 물을 단독으로 사용한 시료 P-G-0 (6.3 °C)보다 약 12 °C 이상의 어는점 감소 효과가 있는 것으로 나타났다. 특히 순수한 물과 글리세롤이 10 wt%가 들어간 시료의 상대적인 동결 엔탈피(ΔH)가 낮은 것이 특징으로 나타났다. 이러한 특성은 글리세롤을 첨가하는 것이 PNIPAm 고분자 소재의 어는점을 낮추는데

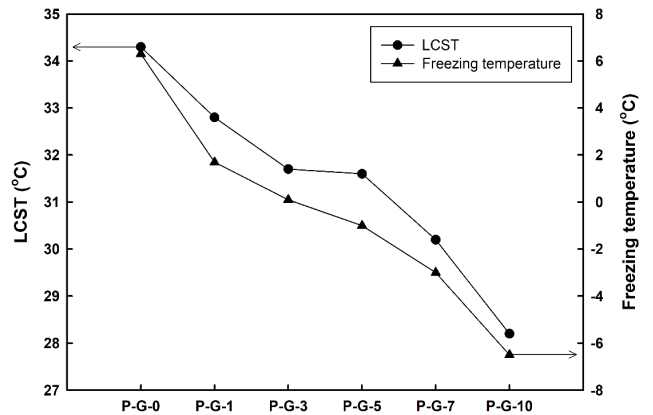


Figure 3. Effect of glycerol content on the LCST and freezing temperature of thermo-responsive PNIPAm gel materials.

있어 효과적인 방법임을 나타내며, 이로 인해 응용 분야를 더욱 넓게 확장시킬 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. 열감응성 PNIPAm 겔 필름의 투과율 측정

Figure 4는 전체 태양광 스펙트럼(300~2,500 nm) 영역에서의 PNIPAm의 투과율을 측정된 결과이다. 동일한 시료들에 대하여 LCST 이하인 온도 25 °C에서와 LCST 이상인 온도 45 °C에서의 투과율을 각각 Figure 4(a)와 Figure 4(b)에 나타내었다. LCST 이하인 25 °C에서는 대체적으로 투과율이 높은 것을 알 수 있다. 그런데 1,450 nm 지점과 1,900 nm 이상의 영역에서 투과율 감소가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상이 일어난 것은 이러한 파장영역에서 물이 빛을 흡수하기 때문이다. 그리고 1,450 nm에서의 흡수 지점은 물 분자의 O-H 기 신축진동으로 인해 나타나며, 1,900 nm 부근에서는 O-H 기의 신축과 H-O-H 기의 bending 현상으로 인해 흡수가 나타난다[21,22]. LCST 이하인 25 °C에서 물/글리세롤(90/10 wt%) 혼합용매를 사용하여 제조한 시료 P-G-10의 경우 물만을 용매로 사용하여 제조된 시료 P-G-0와 비교한 결과 1,000 nm 이상의 영역에서 다소 낮은 투과율을 보이고 있다. 이는 글리세롤이 물보다 낮은 유전상수를 가지기 때문이다. 20 °C에서 글리세롤의 유전상수는 46.5, 물은 80.1로 글리세롤의 유전상수 값이 물의 약 절반 수준이므로 글리세롤이 첨가됨에 따라 용매의 극성을 낮추게 된다. 이와 더불어 글리세롤이 가지고 있는 glyceryl 기가 PNIPAm과 물 사이의 수소결합을 방해하는 역할을 하여 약간의 투과율 감소를 나타내게 된다.

그런데 LCST 이상인 45 °C에서 측정하였을 경우 모든 영역대에서 투과율이 거의 0%로 나타났다. 이는 LCST 이하에서 PNIPAm의 극성기가 물과의 수소 결합으로 인해 투명한 상태를 유지하다 온도가 올라감에 따라 PNIPAm의 소수기의 작용으로 극성기와 물 사이의 수소결합이 끊어지고 연속적인 상 분리 현상이 나타나서 투과율이 낮아지게 된 것으로 생각된다. LCST 이상에서는 글리세롤 함량에 관계없이 동일하게

투과율이 거의 0에 가까운 수준으로 나타났다. 하지만 열감응성 소재를 적용한 스마트 윈도우의 주 활용 용도는 여름철 고온에서의 태양광 차단이므로 상온에서의 투과율 차이가 크지 않아 실제 적용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 스마트 윈도우로 제작 시 실제 환경 적용성에 있어 글리세롤의 적절한 혼합이 필요할 것으로 생각된다.

3.4. PNIPAm 겔의 스마트 윈도우용 소재 적용

Figure 5는 제조된 열감응성 PNIPAm 겔을 유리 위에 일정한 두께(1 mm)로 도포한 후 LCST 이하의 온도 25 °C와 LCST 이상의 온도 45 °C에서의 광 투과와 광 차단 결과를 나타내었다. Figure 5에서 알 수 있는 바와 같이 LCST보다 낮은 온도인 25 °C에서는 모든 시료가 투명한 상태를 유지하는 반면, LCST 이상의 온도 45 °C에서는 모두 불투명해지는 것을 확

	< LCST (25°C)		> LCST (45°C)
P-G-0			
P-G-1			
P-G-3			
P-G-5			
P-G-7			
P-G-10			

Figure 5. Transparency/translucency of thermo-responsive PNIPAm gel coated on glasses at 25 and 45 °C.

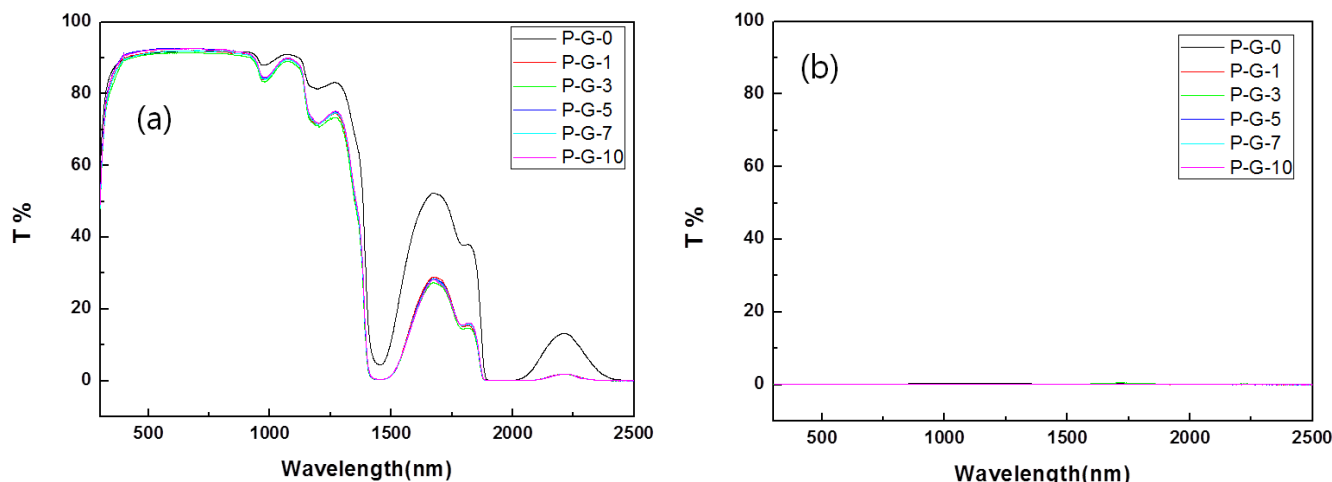


Figure 4. Transmittance curves of thermo-responsive PNIPAm gel films at (a) 25 °C and (b) 45 °C.

인할 수 있었다. 본 실험의 범위에서는 물/글리세롤 용매 중 글리세롤의 함량에 관계없이 모두 효과적인 태양광 차단 특성이 발휘되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 빠른 응답 속도와 효과적인 열차단 특성을 지닌 열감응성 PNIPAm 겔을 적용하면 무 전력 스마트 윈도우 제작이 가능할 것으로 생각된다.

4. 결론

최근 건축물 및 산업분야에서 에너지 절감과 환경 규제 중요성이 대두되고 있으며, 이러한 흐름에 맞춰 다양한 형태의 스마트 윈도우가 개발되고 있다. 기존의 스마트 윈도우는 구동장치가 필요한 단점이 있기 때문에 소재 자체로 태양광 투과율이 자동 조절 될 수 있는 소재가 새롭게 주목 받고 있다. 따라서 본 연구에서는 온도 감응형 PNIPAm 겔 고분자 소재를 합성함에 있어 용매를 물과 글리세롤을 혼합하여 적용하고 물/글리세롤 용매 중 글리세롤의 함량이 가교된 PNIPAm 겔 필름의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 하한 임계 온도(LCST)는 용매를 물 단독으로 사용할 경우는 34.3 °C로 측정되었으며, 물/글리세롤 혼합용매에서 글리세롤을 1~10 wt%를 각각 적용한 경우 글리세롤의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 10 wt%를 첨가하였을 때는 28.2 °C로 낮아지는 것을 확인하였다. 또한 어는점은 물 단독 용매의 경우 6.3 °C, 물/글리세롤(90/10 wt%) 혼합용매의 경우 -6.5 °C까지 낮아지는 것을 알 수 있었다. 태양광 투과율은 모든 샘플이 LCST 이하인 25 °C에서 높은 투과율을 나타냈으며, LCST 이상인 45 °C에서는 0%에 가까운 투과율을 나타내었다. 이러한 특성으로 보아 다양한 환경에서 스마트 윈도우용으로 사용하기 위한 대표적인 열감응성 PNIPAm 겔 고분자의 합성을 위해서는 빙점 강하를 발현하는 혼합용매[용매 물/비(저) 휘발성 용질 글리세롤(비점: 290 °C)]을 적용하는 것이 바람직한 것으로 생각되었다.

감사

본 연구는 산업통상자원부의 에너지기술개발사업으로 수행된 연구결과이며, 지원에 감사드립니다.

References

1. Bajpai, A. K., Shukla, S. K., Bhanu, S., and Kankane, S., "Responsive Polymers in Controlled Drug Delivery," *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1088-1118 (2008).
2. Shiroya, T., Yasui, M., Fujimoto, K., and Kawaguchi, H., "Enzyme Immobilization on Thermosensitive Hydrogel Microspheres," *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **4**, 267-274 (1995).
3. Maeda, Y., Mochiduki, H., and Ikeda, I., "Hydration Changes During Thermosensitive Association of a Block Copolymer Consisting of LCST and UCST Blocks," *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1330-1334 (2004).
4. Ganta, S., Devalapally, H., Shahiwala, A., and Amiji, M., "A Review of Stimuli-responsive Nanocarriers for Drug and Gene Delivery," *J. Control Release*, **126**, 187-204 (2008).
5. Kikuchi, A., and Okano, T., "Intelligent Thermoresponsive Polymeric Stationary Phases for Aqueous Chromatography of Biological Compounds," *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1165-1193 (2002).
6. Kumar, A., Srivastava, A., Galaev, I. Y., and Mattiasson, B., "Smart Polymers: Physical Forms and Bioengineering Applications," *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1205-1237 (2007).
7. Wang, S. M., Liu, L., Chen, W. L., Zhang, Z. M., Su, Z. M., and Wang, E. B., "A New Electrodeposition Approach for Preparing Polyoxometalates-based Electrochromic Smart Windows," *J. Mater. Chem. A*, **1**, 216-220 (2013).
8. Gao, Y. F., Cao, C. X., Dai, L., Luo, H. J., Kanehira, M., Ding, Y., and Wang, Z. L., "Phase and Shape Controlled VO₂ Nanostructures by Antimony Doping," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8708-8715 (2012).
9. Zhang, Z. T., Gao, Y. F., Luo, H. J., Kang, L. T., Chen, Z., Du, J., Kanehira, M., Zhang, Y. Z., and Wang, Z. L., "Solution-based Fabrication of Vanadium Dioxide on F:SnO₂ Substrates with Largely Enhanced Thermochromism and Low-emissivity for Energy-saving Applications," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4290-4297 (2011).
10. Saeli, M., Piccirillo, C., Parkin, I. P., Ridley, I., and Binions, R., "Nano-composite Thermochromic Thin Films and Their Application in Energy-efficient Glazing," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 141-151 (2010).
11. Wang, N., Huang, Y., Magdassi, S., Mandler, D., Liu, H., and Long, Y., "Formation of VO₂ Zero-dimensional/Nanoporous Layers with Large Supercooling Effects and Enhanced Thermochromic Properties," *RSC Adv.*, **3**, 7124-7128 (2013).
12. Mlyuka, N. R., Niklasson, G. A., and Granqvist, C. G., "Mg Doping of Thermochromic VO₂ Films Enhances The Optical Transmittance and Decreases the Metal-insulator Transition Temperature," *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 171909-1-3 (2009).
13. Seeboth, A., Schneider, J., and Patzak, A., "Materials for Intelligent Sun Protecting Glazing," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **60**, 263-277 (2000).
14. Watanabe, H., "Intelligent Window Using a Hydrogel Layer for Energy Efficiency," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **54**, 203-211 (1998).
15. Szilagy, A., Gyenes, T., Filipcsei, G., and Zrinyi, M., "Thermotropic Polymer Gels: Smart Gel Glass," *Macromol. Symp.*, **227**, 357-366 (2005).
16. Zhou, Y., Cai, Y., Hu, X., and Long, Y., "Temperature-responsive Hydrogel with Ultra-large Solar Modulation and High Luminous Transmission for "Smart Window" Applications," *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13550-13555 (2014).
17. Schild, H., "Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory

- and Application,” *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163-249 (1992).
18. Debord, J. D., and Lyon, L. A., “Synthesis and Characterization of pH-Responsive Copolymer Microgels with Tunable Volume Phase Transition Temperatures,” *Langmuir*, **19**, 7662-7664 (2003).
 19. Xia, Y., Yin, X., Burke, N. A., and Stover, H. D., “Thermal Response of Narrow-Disperse Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization,” *Macromolecules*, **38**, 5937-5943 (2005).
 20. Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 42-80 (1994).
 21. Stenberg, B., Viscarra Rossel, R. A., Mouazen, A. M., and Wetterlind, J., “Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science,” *Adv. in Agronomy*, **107**, 163-215 (2010).
 22. Ager, C., and Milton, N., “Spectral Reflectance of Lichens and Their Effects on the Reflectance of Rock Substrates,” *Geophysics*, **52**, 898-906 (1987).