

친수성/소수성 단량체 공중합을 통한 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드) 기반 열방성 스마트 윈도우 소재의 전이온도 조절

권미정 · 김도완*[†] · 윤진환[†]

부산대학교 교육대학원 화학교육전공, 대학원 화학소재학과, 플라스틱 정보 및 에너지 소재 연구소,
태양광에너지저장기술개발 연구센터
*한국화학연구원 바이오화학소재연구단

(2021년 4월 18일 접수, 2021년 5월 15일 수정, 2021년 5월 20일 채택)

Control of Phase Transition Temperature of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Based Polymers for Thermotropic Smart Window by Copolymerization with Hydrophilic/Hydrophobic Comonomers

Meejeong Kwon, Dowan Kim*[†], and Jinhwan Yoon[†]

Graduate Department of Chemical Materials, Institute for Plastic Information and Energy Materials, and Graduate School of Chemistry Education, Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63 beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea
*Research Center for Bio-based Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),
460-30, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429, Korea

(Received April 18, 2021; Revised May 15, 2021; Accepted May 20, 2021)

초록: 열방성 고분자를 이용한 스마트 윈도우는 수용액 내에서의 상전이에 따른 광산란을 통해 태양광의 투광도를 조절할 수 있다. 주로 활용되었던 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드) 계열의 열방성 고분자는 고정된 상전이 온도(32 °C)로 인해, 다양한 기후에 적용할 수 없다는 한계가 있다. 본 연구에서는 *N*-이소프로필 아크릴아미드와 친수성 혹은 소수성 단량체와의 공중합을 통해 고분자의 화학적 조성 및 상전이 온도와 상관계가 규명되었다. 소수성인 *N,N'*-디에틸아크릴아미드와의 공중합은 고분자와 용매인 물과의 상호작용을 약화시켜 상전이 온도를 낮추는 결과를 보였다. 반대로 친수성의 *N*-비닐피롤리돈과의 공중합을 통해 강화된 고분자-용매의 상호작용은 상전이 온도를 상승시켰다. 상전이 온도는 공중합체의 조성에 따라 24-48 °C 구간 내에서 조절할 수 있었다. 합성된 공중합체를 이용하여 제작된 스마트 윈도우는 다양한 지역의 기후에 따라 맞춤형 작동이 가능함을 확인하였다.

Abstract: Smart windows fabricated with thermotropic polymers can adaptively control the transmittance of the sunlight that enters the room, thereby reducing energy consumption for air conditioning. However, it is difficult to apply to various climatic environments for thermotropic smart windows based in poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm) due to the fixed transition temperature of 32 °C. In this study, the transition temperature of PNIPAm based polymers could be controlled by copolymerization with the hydrophobic *N,N'*-diethylacrylamide or the hydrophilic *N*-vinylpyrrolidone comonomers. We found that the transition temperature shifts to lower or higher temperatures ranging from 24-48 °C depending on the composition of copolymers through the control of the interaction between copolymer and water. We further fabricated the smart window with prepared copolymers and confirmed that the optical transition of the windows occurs at various temperatures.

Keywords: smart windows, solar control, thermotropic polymers, poly(*N*-isopropylacrylamide), lower critical solution temperature.

서 론

스마트 윈도우(smart windows)는 태양광 또는 인공광의 투광도를 주변 환경 혹은 사용자의 조작에 의해 조절할 수 있는 제품으로, 실내 온도 상승을 억제할 수 있는 에너지 저감 기술로써 각광 받고 있다. 태양광의 실내 유입은 여름철 실

[†]To whom correspondence should be addressed.
dkim@kRICT.re.kr, ORCID[®] 0000-0001-9759-907X
jinhwan@pusan.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-1638-2704
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

내 온도를 상승시키고 이는 쾌적한 실내 환경을 유지하기 위한 냉방 에너지 사용을 증가시켜 경제적, 환경적 문제를 야기한다. 선진국에서는 생산되는 에너지의 전체 소비 중 30-40%가 건축물의 환경 유지에 사용되고 있고, 이 중에서 냉난방 에너지는 큰 비중을 차지하고 있다.¹ 즉, 실내로 유입되는 태양광을 효과적으로 차단함으로써 전체 에너지 소비를 감소시킬 수 있다. 현재까지는 태양광의 실내 유입의 차단은 주로 커튼이나 블라인드와 같은 물리적인 가림막을 통한 방법이 주를 이루었고, 최근 표면에 은을 코팅하여 열전도를 낮춘 로이 유리(Low-e (low-emissivity) glass) 등을 적용하는 사례가 늘고 있다. 하지만 위와 같은 방법은 사용자의 직접 조작이 들어가거나 투광도를 다양하게 조절할 수 없는 점 등의 단점으로 다양한 기후 환경에 대응하기 어려운 단점이 있다.

내부에 투광도 또는 색을 조절할 수 있는 물질을 사이에 두고 두 장의 투명한 기판으로 감싼 형태로 제작되는 스마트 윈도우²⁻²⁸는 충전되는 물질의 종류에 따라 작동 원리가 상이하다. 크게 환경에 따라 특별한 조작 없이 조절되는 수동형(passive)²⁻¹⁷과 인위적인 조작을 통해 조절되는 능동형(active)¹⁸⁻²⁸으로 크게 분류할 수 있다. 수동형 스마트 윈도우는 대표적으로 광변색(photochromic, PC)^{2,3}과 열변색(thermochromic, TC),^{4,7} 그리고 열방성(thermotropic, TT)⁸⁻¹⁷으로 구분할 수 있는데, 빛이나 온도와 같은 외부 자극에 따라 충전된 재료의 산화환원반응을 통해 색의 변화를 유도하는 것이 광변색 그리고 열변색 방식이다. 열방성 방식은 충전된 재료의 온도가 특정 온도 이상으로 상승하게 되면 상전이를 일으켜 빛을 산란시킬 수 있는 입자가 형성되고 이를 통해 투과하는 빛이 산란되어 전체적인 투광도가 감소하게 된다. 능동형 스마트 윈도우는 주로 전기변색(electrochromic, EC),¹⁸⁻²³ 분극입자소자(suspended particle devices, SPD),²⁴⁻²⁶ 그리고 고분자분산액정(polymer dispersed liquid crystal, PDLC)^{27,28} 등으로 구분된다. 내부에 충전된 재료의 산화환원반응이나 입자의 배열을 조절하여 색 혹은 투광도를 조절한다는 점에서 수동형 스마트 윈도우와 유사하다. 하지만 능동형 스마트 윈도우는 온도와 빛과 같은 자극이 아닌 전기에너지를 가하여 환경의 영향을 받지 않고 색이나 투광도를 조절할 수 있어 사용자의 요구에 즉각 응답할 수 있는 장점이 있다. 전기변색 방식은 충전된 재료를 사이에 두고 양쪽으로 배치된 전극에 전기에너지가 가해질 때 산화환원반응이 일어나면서 산화상태에 따라 색이 변화하게 된다. 분극입자소자와 고분자분산액정 방식은 전기장을 가할때 내부에 충전된 재료가 전기장의 방향에 따라 정렬되는 것을 이용하여 빛을 투과시키고 전기장을 제거하면 입자들이 무작위로 배열하며 빛을 산란하고 투광도가 감소하게 된다. 능동형 스마트 윈도우는 외부 환경에 관계 없이 투광도를 실시간으로 조절할 수 있다는 장점이 있지만 투명 혹은 불투명한 특정 상태를 유지하기 위해서는 전기 에너지를 지속적으로 소모하여야 하는 단점이 존재한다.



Figure 1. Illustration of the adaptive solar control for the smart windows fabricated with thermotropic hydrogels.

기존의 수동형 스마트 윈도우 중 열방성 스마트 윈도우는, Figure 1에서 보듯이, 색의 변화가 아닌 투광도를 직접 조절함으로써 실제 실내로 들어오는 빛의 양을 효과적으로 줄일 수 있다는 점에서 우위를 갖는다. 또한 두장의 투명한 기판 사이에 열방성 하이드로젤을 삽입하는 단순한 구조를 가지는 장점이 있다. 하지만 대표적인 열방성 고분자인 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드)는 32 °C의 아래 임계 용액 온도(lower critical solution temperature, LCST)를 가지고 있어²⁹ 실내의 온도가 32 °C 이상이 되어야만 작동이 가능했다. 이 경우 다양한 기후 환경에 적용할 수 없다는 단점이 존재한다. 따라서, 본 연구에서는 아래 임계 용액 온도가 서로 다른 다양한 열방성 고분자를 이용하여 각 고분자들의 조성을 달리하여 공중합시키는 방법을 통해 다양한 기후에 대응할 수 있는 열방성 고분자를 합성하고 이를 통해 스마트 윈도우를 제작하여 투광도 변화를 정량적으로 관찰하였다.

실 험

시약 및 재료. TCI(Nihonbasi-honcho, Chuo-ku, Japan) 사의 *N*-이소프로필아크릴아미드(*N*-isopropylacrylamide, NIPAm), *N,N'*-디에틸아크릴아미드(*N,N'*-diethylacrylamide, NDEAm), 2-아미노에탄싸이올(2-aminoethanethiol, AESH)과, Sigma-Aldrich(St Louis, MO, USA)사의 바이닐피롤리돈(vinylpyrrolidone, VP)을 사용하였다. 2,2-아조비스이소부티로나이트릴(2,2'-azobis(isobutyronitrile), AIBN)은 Samchun Pure Chemical (Pyeongtaek, Gyeonggi-do, Korea)에서 제조된 시약을 사용하였다. PolyScience Inc.(Warrington, PA, USA) 사의 지름 3 μm 폴리스티렌(polystyrene) 형광입자를 사용하였고, 그 외 물질은 Sigma-Aldrich(St Louis, MO, USA) 사에

서 구매하여 추가적인 정제 없이 사용하였다.

PNIPAm의 합성. 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드)(poly(*N*-isopropylacrylamide, PNIPAm)의 합성을 위해, 2.71 g(24 mmol)의 NIPAm과 558 mg(0.724 mmol)의 AESH를 40 mL의 아세토나이트릴(acetonitrile, ACN)에 용해시켰다. 질소분위기 하에서 656 mg(0.4 mmol)의 AIBN을 주입한 후 2시간 동안 반응을 진행하였다. 회전농축증발기를 이용하여 용매를 증발시킨 후, 5 mL의 아세톤(acetone)을 추가하고 과량의 디에틸에테르(diethyl ether)를 이용하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물은 100 °C 하에서 24시간 동안 진공 건조하였다. 말단에 바이닐기를 치환하기 위하여 중합된 고분자 0.8 g과 2 당량의 아크릴로일 클로라이드(acryloyl chloride)와 소듐카보네이트(sodium carbonate)를 디클로로메테인(dichloro methane)에 용해시킨 후 질소 분위기 하에서 24시간 동안 중합하였다. 침전물의 제거를 위해 0.45 µm 테프론 주사기 필터(polytetrafluoroethylene(PTFE) syringe filter)를 이용하여 용액을 거른 후 회전농축증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. 농축된 용액에 아세톤 5 mL을 첨가한 후 다시 디에틸에테르에 침전시키는 방법을 반복하여 불순물을 제거하였다. 최종적으로 100 °C에서 24시간 동안 건조시켜 흰색의 고운 분말을 얻었다.

Poly(NIPAm-co-NDEAm), poly(NIPAm-co-VP)의 합성. 폴리((*N*-이소프로필아크릴아미드)-*co*-(*N,N'*-디에틸아크릴아미드)) (poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-*N,N'*-diethylacrylamide), poly(NIPAm-*co*-NDEAm))와 폴리((*N*-이소프로필아크릴아미드)-*co*-(*N*-바이닐피롤리돈)) (poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-*N*-vinylpyrrolidone), poly(NIPAm-*co*-VP)의 합성을 위해, 다양한 조성의 NIPAm과 NDEAm, VP를 각각 558 mg(0.724 mmol)의 AESH와 함께 40 mL의 ACN에 용해해 반응시켰다. 진공 분위기 하에서 용매의 산소를 제거하고 질소로 치환한 후, 656 mg(0.4 mmol)의 AIBN을 주입하고 2시간 동안 중합을 진행하였다. 반응 종료 후 회전농축증발기를 이용하여 ACN을 제거한 후, 아세톤 5 mL을 이용하여 희석하고 디에틸에테르에 침전시키는 방법으로 불순물을 제거하였다. 중합된 고분자는 PNIPAm의 합성과 동일하게 아크릴로일 클로라이드와 디클로로메테인을 이용하여 말단에 바이닐기를 치환하였다.

스마트 윈도우의 제작. 스마트 윈도우 제작을 위해서, 앞서 제조한 거대단량체 0.1 g과 BisAA 0.3 mg를 포함하여 부피가 500 µL가 되도록 증류수를 추가하여 전구체 용액을 제조하였다. 광개시제인 알파-케토글루타르산(α -ketoglutaric acid, KGA) 2.5 mg을 혼합하여 120 mm 두께의 스페이서로 이격된 두장의 슬라이드 글래스(slide glass) 사이에 주입한 후, 질소분위기 하에서 365 nm(470 mW/cm²) 자외선 LED 램프(Omniculture S1500, Lumen Dynamics, Canada)를 이용하여 중합하였다. 중합 후 내부의 팽윤액이 증발하지 않도록 가장자

리에 부틸 고무(butyl rubber)를 이용하여 밀봉하였다.

측정 및 분석. 고분자의 중합 여부와 중합도는 500 MHz 핵자기공명분광기(Unity-Inova 500, Varian, CA, USA, probe temperature: 25 °C)와 500 MHz 극저온 핵자기공명분광기(AVANCE NEO 500, Bruker, MA, USA, probe temperature: 5 °C)를 이용하여 시슬이동제로 사용된 AESH의 존재 여부를 통하여 확인하였다. 공중합된 고분자의 온도에 따른 투광도 변화를 정량적으로 관찰하기 위해서 자외선-가시광선 분광광도계(Evolution 201, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하여 600 nm인 가시광선 영역에서 투광도를 측정하였다. 이 때, 용액의 온도 조절을 위해 항온순환수조(RW3-P, Jeio Tech, Korea)을 연결하여 사용하였다. 하이드로젤의 팽윤 변화는 하이드로젤의 내부에 포함된 형광입자의 위치를 시간에 따라 관찰하여 그 변화를 결정하였으며, 이는 형광현미경(DMI-3000B, Leica, Germany)을 통하여 관찰하였다. 스마트 윈도우의 온도에 따른 상전이 변화는 디지털 카메라를 이용하여 촬영하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 온도감응성 하이드로젤의 열방성을 이용하여 스마트 윈도우를 제작하였다. 열방성 고분자는 고분자 사슬내의 친수기와 소수기의 종류 및 비율에 따라 상전이가 일어나는 아래 LCST가 결정된다. 이때, 다양한 LCST를 가지는 열방성 고분자의 단량체를 공중합하는 방법으로 더욱 세밀하게 상전이 온도를 조절할 수 있었다. 상전이 온도의 조절은 제작된 스마트 윈도우를 다양한 기후 환경에 적용시키기 위해 반드시 필요하다.

열방성 고분자를 이용한 스마트 윈도우는 Figure 1에서 보듯이, 두 장의 투명한 기판 내부에 열방성 고분자로 구성된 온도감응성 하이드로젤을 삽입하는 방법으로 제작된다. 유리 기판 사이에 충전된 온도감응성 하이드로젤은 외부 온도에 따라서 투명-불투명의 단계를 가역적으로 반복할 수 있는데, 외부의 온도가 상전이 온도보다 낮은 경우 스마트 윈도우는 투명한 상태를 유지하게 된다. 하지만, 외부 온도가 상전이 온도 이상으로 상승하게 되면, 열방성 고분자의 말단에 결합되어 있는 친수성 그룹과 물과의 수소결합력이 약화되고 친수성 그룹 간의 수소결합력이 강화되면서 고분자 사슬끼리 뭉침 현상이 발생하게 된다. 뭉쳐진 고분자 사슬은 하이드로젤을 통과하는 빛을 산란시킬 수 있는 크기만큼 커지게 되면서 하이드로젤 용액을 불투명한 상태로 만들게 된다.¹⁴

대표적인 열방성 고분자인 PNIPAm으로 제작된 온도감응성 하이드로젤은 승온 시에 32 °C 부근에서 급격한 상전이를 보이는데, 이는 고분자 사슬의 말단에 있는 이소프로필기와 물과의 수소결합력보다 이소프로필기 간의 상호작용이 더욱 강해지게 되어 고분자 사슬이 뭉치면서 나타나는 현상이다. 즉,

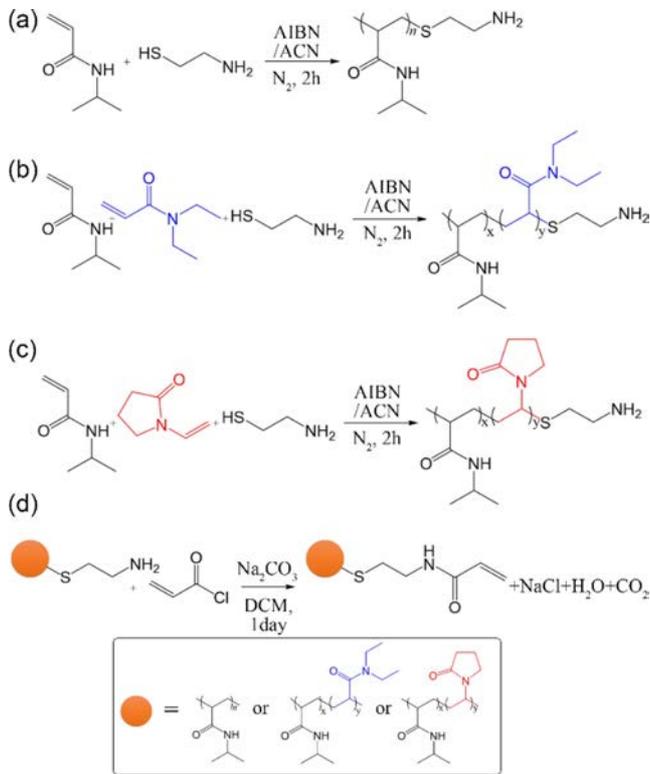


Figure 2. Synthetic scheme for the preparation of (a) PNIPAm; (b) poly(NIPAm-co-NDEAm); (c) poly(NIPAm-co-VP); (d) modification of end with vinyl group.

온도감응성 하이드로젤을 구성하는 고분자 사슬에 결합된 친수성 그룹의 화학구조나 조성을 조절하면 상전이가 일어나는 온도를 전이시킬 수 있다. 본 연구에서는 소수성인 디에틸(diethyl)기를 포함하는 NDEAm과 친수성인 피리딘(pyridine)기를 포함하는 VP를 공단량체로 선택하여 고분자 사슬 내의 친수성/소수성 균형을 조절하였다.

Figure 2(a)는, 대표적인 열방성 고분자인 PNIPAm를 중합하는 과정을 나타내었다. 중합 후 가교반응에 참여할 수 있도록 비닐기를 말단에 도입하고자 NIPAm 단량체와 사슬이동제인 2AESH를 혼합하고 AIBN을 개시제로 이용하여 중합하였다. 또한, 스마트 윈도우의 상전이 온도를 조절하고자 PNIPAm 공중합체인 poly(NIPAm-co-NEADm)과 poly(NIPAm-co-VP)를 합성하였다. Figure 2(b)에서 보듯이, poly(NIPAm-co-NDEAm)의 합성은 NIPAm과 소수성 공단량체인 NDEAm를 여러 조성으로 혼합한 후 AESH와 AIBN을 이용해 중합을 진행하였다. 마찬가지로, Figure 2(c)에서 보듯이, poly(NIPAm-co-VP)의 합성은 NIPAm과 친수성 단량체인 VP를 다양한 조성으로 혼합하고 AESH와 AIBN을 첨가하여 진행하였다. 위의 중합과정을 통해 사슬이동제인 AESH의 구조에 따라 말단이 아민기(amine group)로 치환된 공중합체를 얻을 수 있었다. 위 과정에서 얻어진 공중합체들을 디클로로

메테인에 용해하고 아크릴로일 클로라이드와 소듐카보네이트를 첨가시킨 후 24시간동안 반응을 진행하여, 비닐기를 말단으로 가지는 고분자를 최종적으로 수득하였다(Figure 2(d)). 이때, 바이닐기는 라디칼 반응을 통해 얻어진 공중합체의 가교 반응에 사용된다.

말단에 바이닐기를 포함하는 공중합체의 합성 여부는 수소핵자기공명분광법(Proton nuclear magnetic resonance, ¹H NMR)을 통해 확인되었다. 전체적으로 스펙트럼이 매우 넓은 곡선형태의 스펙트럼으로 관찰됨을 확인할 수 있는데, 이는

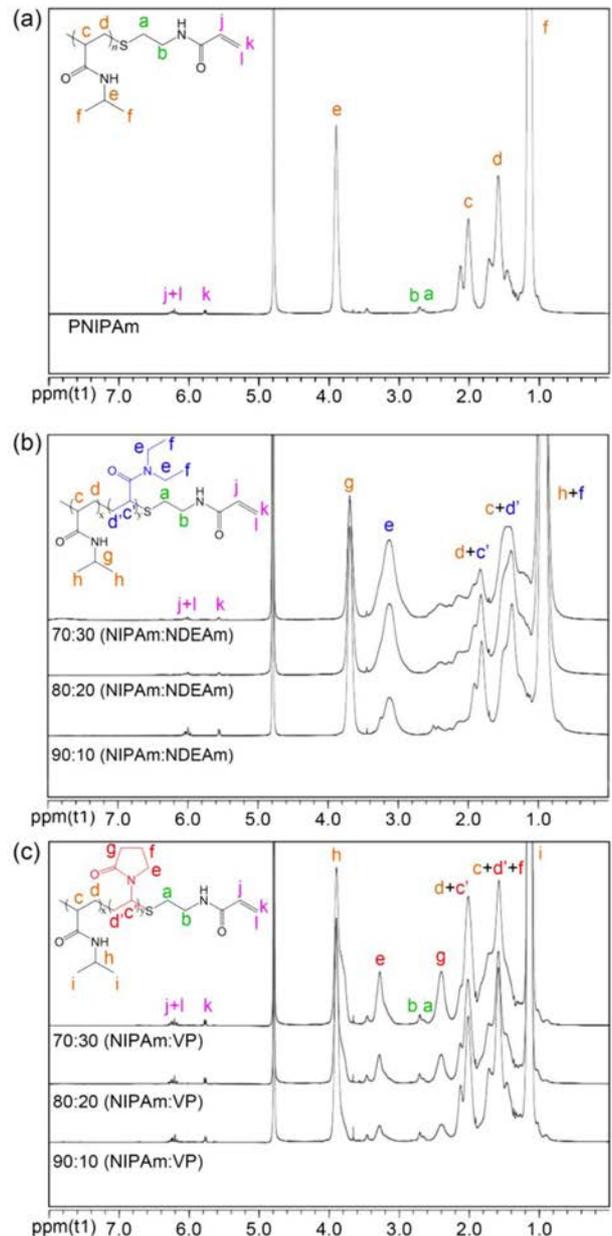


Figure 3. NMR spectra for (a) PNIPAm; (b) poly(NIPAm-co-NDEAm); (c) poly(NIPAm-co-VP) of various feed ratios.

단량체가 사슬형태의 고분자로 중합되었음을 의미한다. 각각의 단량체는 유사한 구조를 가지므로, 검출되는 시그널 또한 비슷하여 중첩되는 현상이 발생하여 넓은 곡선 형태의 스펙트럼을 띄게 된다. Figure 3(a)에서 보듯이, PNIPAm은 500 MHz 핵자기공명분광기(Unity-Inova 500, Varian, CA, USA)를 사용하여 상온에서 측정되었다. 용매 D₂O의 4.79 ppm을 기준으로 NIPAm 분자구조에서 이소프로필기에 존재하는 수소 원자(e, f)는 각각 3.95 ppm과 1.1 ppm 부근에서 관찰되었고, 스펙트럼의 면적 비율이 1:6이 성립함을 통해 이소프로필기가 중합되어 있음을 확인하였다. 제조 과정에서 사용되는 사슬이동제인 AESH는 2.8 ppm 부근에 a, b 피크로 서로 중첩되어 나타나고, 말단에 존재하는 아민이 아크릴로일기로 치환되며 생성되는 바이닐기는 6.0 ppm 부근의 j, k, l 피크로 확인되었다. Poly(NIPAm-co-NDEAm)은 상온에서 이미 상전이가 일어난 상태로 기존의 핵자기공명분광기로 정확한 분석이 어려워 500 MHz 극저온 핵자기공명분광기(AVANCE NEO 500, Bruker, MA, USA)를 이용하여 5 °C에서 분석을 진행하였다. 그림 3b에서 보듯이, 이소프로필기의 말단의 수소 원자(h)와 디에틸기 말단의 수소 원자(f)는 유사한 환경으로 서로 중첩되어 1.0 ppm 부근에서 강하게 나타났다. 공중합에 사용된 NDEAm의 몰비율이 증가할수록 디에틸기에 위치한 수소 원자(e)의 피크 면적이 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있다. 피크 면적을 통해 계산된 NIPAm과 NDEAm의 몰비는 90:10의 NIPAm:NDEAm의 반응 조건의 경우는 89:11로 단량체의 조성구와 유사하게 제조된 것으로 확인하였다. 또한 80:20 (NIPAm:NDEAm) 반응 조건의 경우 78:22, 70:30 (NIPAm:NDEAm)의 경우 조성이 68:32로 관찰되었다. PNIPAm과 마찬가지로 말단에 존재하는 아민이 아크릴로일기로 치환되며 생성되는 바이닐기는 6.0 ppm 부근에서 j, k, l 피크로 관찰되어 고분자로 중합되었음을 확인할 수 있다. NIPAm과 VP의 랜덤공중합을 통해 제조되는 poly(NIPAm-co-VP)은 500 MHz 핵자기공명분광기(Unity-Inova 500, Varian, CA, USA)를 사용하여 상온에서 측정되었다. Figure 3(c)에서 보듯이, 반응용액에 존재하는 VP의 조성이 증가할수록 VP의 고리에 위치한 수소 원자(e, g)의 스펙트럼 면적이 비례하여 증가하는 것을 통해 공중합되었음을 확인할 수 있다. 마찬가지로 피크 면적을 통해 제조된 공중합체의 각각 단량체 몰비를 계산할 수 있다. 90:10(NIPAm:VP)의 반응용액의 경우 95:5로 실제 조성이 결정되었고, 80:20(NIPAm:VP)와 70:30 (NIPAm:VP)은 각각 88:12와 83:17로 실제 NIPAm:VP의 조성이 결정되었다. NIPAm의 이소프로필기 말단에 위치한 수소 원자 역시 i 피크를 통해 확인할 수 있다. 하이드로젤의 중합으로 사용하기 위해 생성해 준 말단의 바이닐기는 마찬가지로 6.0 ppm 부근에서 j, k, l 피크로 관찰되었다.

LCST가 서로 다른 단량체를 중합하여 얻어진 하이드로젤

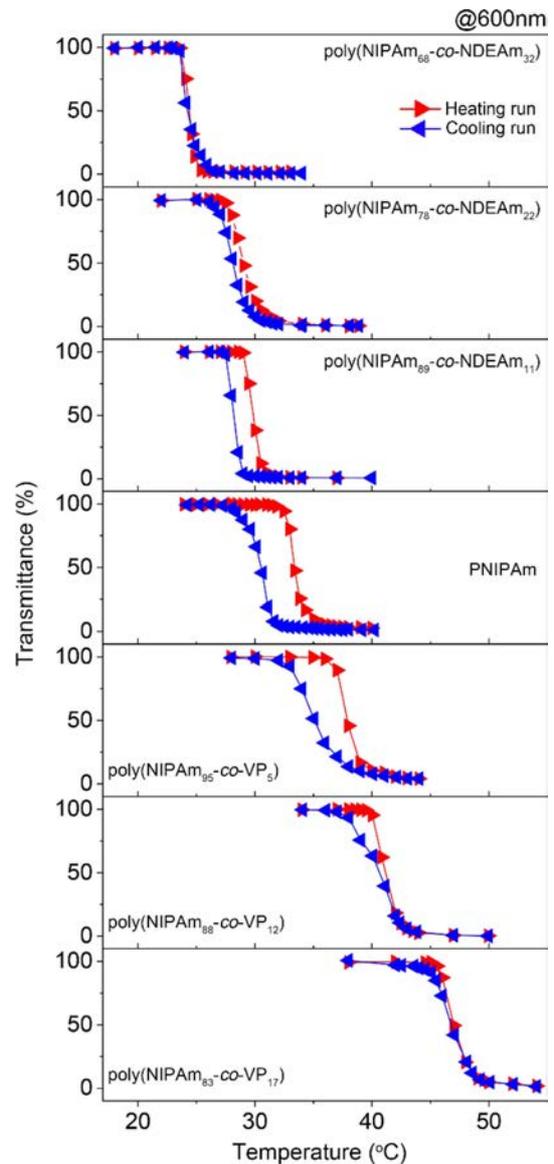


Figure 4. Temperature dependent transmittance changes measured at 600 nm for poly(NIPAm-co-NDEAm), PNIPAm, and poly(NIPAm-co-VP) of various compositions.

은 혼합해준 온도감응성 단량체의 종류와 조성에 따라 서로 다른 LCST를 보인다. 이를 확인하기 위하여 제조된 하이드로젤의 온도에 따른 투광도 변화를 통해 LCST의 이동을 관찰하였다. 투광도의 관찰은 자외선-가시광선 분광광도계를 이용하여 측정하였고, 하이드로젤의 온도를 조절하기 위해 온도 조절이 가능한 항온수조에 연결된 샘플 홀더를 사용하였다. 투광도는 가시광선 영역의 파장은 600 nm를 선택하여 측정하였다. 제작된 하이드로젤의 온도에 따른 투광도 변화를 통해 상변화곡선을 얻어 Figure 4에 나타냈었다. 승온과정과 냉각과정에서 모두 LCST가 관찰되고, 각각 빨간색과 파란색으로 구분하여 나타내었다. PNIPAm은 대표적인 온도감응성

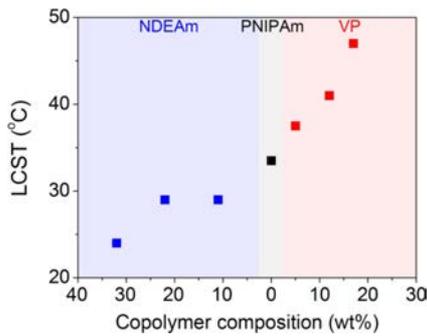


Figure 5. LCST changes as a function of comonomer composition in prepared copolymers.

하이드로젤로 알려져 있고, PNIPAm 하이드로젤의 경우 33.5 °C 부근에서 급격한 상전이가 일어남을 확인할 있다. LCST가 NIPAm보다 낮은 온도에서 관찰되는 NDEAm을 공중합한 poly(NIPAm-co-NDEAm)의 경우 NDEAm의 비율이 각각 증가할수록 더 낮은 온도로 상변화곡선이 이동하였고, 반대로 VP의 비율이 증가할 수록 더 높은 온도로 상변화곡선이 이동하는 것을 확인할 수 있었다.

언어진 상변화곡선을 통하여 계산된 각 하이드로젤의 LCST의 변화를 NMR을 통해 분석된 실제 공중합체 조성에 따라 Figure 5에 나타내었다. 공중합되지 않은 PNIPAm의 측정된 LCST인 33.5 °C를 기준으로 소수성 공단량체인 NDEAm이 공중합되었을 때 더 낮은 온도로, 친수성 공단량체인 VP가 공중합되었을 때 더 높은 온도로 LCST가 이동하는 것을 명확하게 확인할 수 있었다(Figure 5). NDEAm의 조성이 11

Table 1. Measured LCST Depending for Prepared Copolymers

Name	NIPAm (mol%)	NDEAm (mol%)	VP (mol%)	LCST (°C)
poly(NIPAm ₆₈ -co-NDEAm ₃₂)	68	32	-	24
poly(NIPAm ₇₈ -co-NDEAm ₂₂)	78	22	-	29
poly(NIPAm ₈₉ -co-NDEAm ₁₁)	89	11	-	29
PNIPAm	100	-	-	33.5
poly(NIPAm ₉₅ -co-VP ₅)	95	-	5	37.5
poly(NIPAm ₈₈ -co-VP ₁₂)	88	-	12	41
poly(NIPAm ₈₃ -co-VP ₁₇)	83	-	17	47

몰%일 때 LCST는 29 °C로 낮은 온도로 이동한 것을 확인할 수 있고, 22 몰%와 32 몰%의 NDEAm이 공중합되었을 때 LCST는 각각 29 °C와 24 °C로 관찰되었다. 반면, VP가 5 몰%가 공중합되었을 때, LCST는 37.5 °C로 PNIPAm 보다 높은 LCST를 보였다. VP의 공중합비가 증가하여 12 몰%와 17 몰%로 증가하게 되었을 때, 각각 41 °C와 47 °C로 LCST가 상승하는 결과를 보이게 된다(Table 1). NMR로 결정된 NIPAm과 NDEAm 또는 VP의 중합 몰비가 각각 x과 y일 때, 시료명을 poly(NIPAm_x-co-NDEAm_y) 또는 poly(NIPAm_x-co-VP_y)로 표기하였다.

이러한 LCST의 변화는 하이드로젤을 구성하는 고분자 사슬에 포함되는 친수기와 소수기의 비율(ratio)의 차이에서 오는 변화로 설명할 수 있다. 공중합체에 NDEAm의 조성이 증가하면 LCST가 낮아지는 경향을 가지는데, 이는 NDEAm의

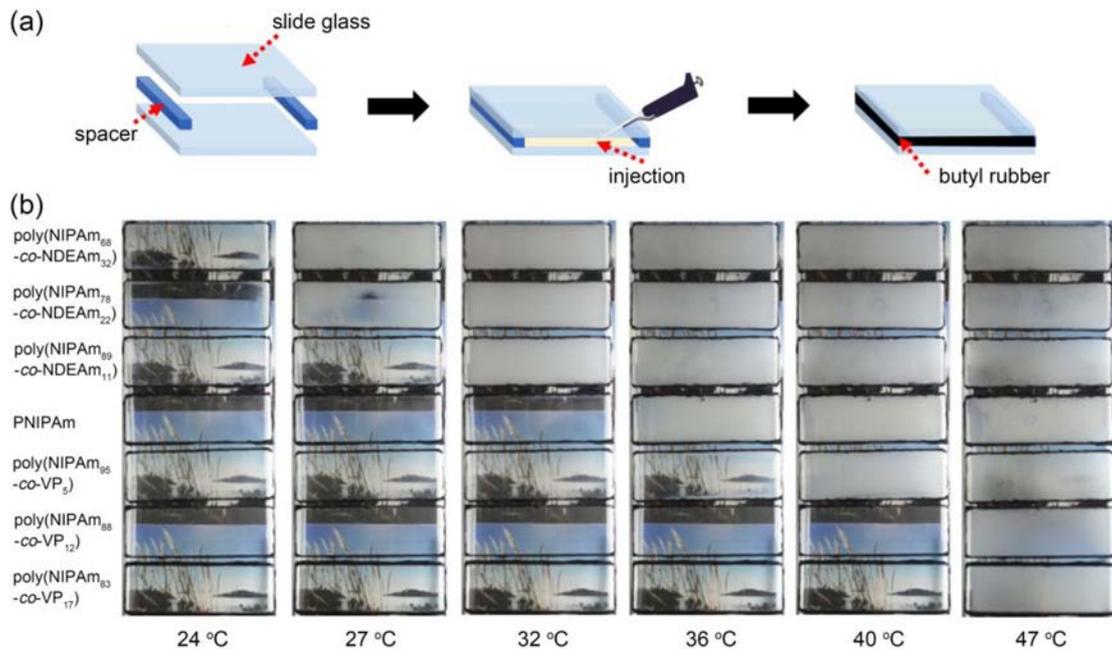


Figure 6. (a) Illustration for the fabrication of the smart window; (b) photographs of temperature-dependent transmittance changes of the poly(NIPAm-co-NDEAm), PNIPAm, and poly(NIPAm-co-VP) windows of various compositions.

말단에 있는 디에틸기로 인해 고분자 사슬 전체의 소수성이 증가하게 되어 팽윤액(물)이 고분자 사슬 내부로 팽윤되는 것을 억제되어 생기는 현상이다. 이 때문에 고분자 사슬 간의 응집이 촉진되면서 더 낮은 온도에서 LCST를 보이게 된다. 반대로, 공중합체에 VP의 조성이 증가할수록 LCST가 높은 온도로 이동하게 된다. Poly(NIPAm-co-NDEAm)과 반대로 poly(NIPAm-co-VP)의 경우 사슬 내에 C=O 이중결합이 있어 친수성이 높아 VP의 비율이 높아지면 고분자 사슬이 팽윤이 잘되고 이는 고분자 사슬 간의 응집이 억제되어 LCST가 높은 온도로 이동하게 된다.

LCST가 조절된 거대 단량체를 이용하여 스마트 윈도우를 제작하는 과정은, Figure 6(a)에서 보듯이, 스페이서(spacer)로 이격된 두장의 투명한 슬라이드 글래스(slide glass) 사이에 하이드로젤 전구용액(pre-gel solution)을 주입한 후 자외선 램프를 이용하여 자유 라디칼(free radical) 광중합을 통해 제작되었다. 중합이 완료된 몰드는 팽윤액의 증발을 방지하기 위하여 부틸고무(butyl rubber)를 이용하여 밀봉되었다.

서로 다른 조성을 가지는 거대 단량체 전구용액을 이용하여 제작된 스마트 윈도우는 온도를 조절할 수 있는 오븐에서 24에서 47 °C까지 변화시키며 상전이를 통한 투광도 변화를 관찰하였다. Figure 6(b)에서 보듯이, 24 °C에서는 가장 LCST가 낮은 것은 poly(NIPAm₆₈-co-NDEAm₃₂)부터 LCST가 가장 높은 poly(NIPAm₈₃-co-VP₁₇)까지 모두 투명한 상태를 유지하였다. 27 °C로 오븐의 온도를 상승시켰을 때, poly(NIPAm₆₈-co-NDEAm₃₂)의 경우 완전히 불투명한 상태로 상전이되는 것을 관찰하였다. 이것은 Figure 4에서 측정된 바와 같이 25 °C에서 상전이가 일어나는 poly(NIPAm₆₈-co-NDEAm₃₂)의 특성이 반영된 결과라고 볼 수 있다. 27 °C에서 poly(NIPAm₇₈-co-NDEAm₂₂) 역시 일부 불투명한 상태로 상전이 되고 있는 것을 관찰할 수 있는데, 이 역시 Figure 4에서 관찰한 상전이 곡선에서 투광도가 변하기 시작하는 온도와 부합하다고 볼 수 있다. 온도를 더욱 상승시켜 32 °C가 되면 poly(NIPAm₈₉-co-NDEAm₁₁)까지도 불투명한 상태로 상전이 되었다. 36 °C에서는 PNIPAm 스마트 윈도우가, 40 °C에서는 poly(NIPAm₉₅-co-VP₅) 스마트 윈도우까지 불투명한 상태로 상전이되는 것을 관찰하였다. 최종 온도인 47 °C에 도달하자 poly(NIPAm₈₈-co-VP₁₂)과 poly(NIPAm₈₃-co-VP₁₇)까지도 불투명한 상태로 상전이되는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 상기 Figure 6의 설명에 잘 부합하는 결과로 주변 환경에 따라 서로 다른 상전이 특성을 보여야 하는 스마트 윈도우의 특성을 잘 관찰한 결과라 할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 폭넓은 구간에서 다양한 LCST 변화를 나타낼 수 있는 공중합체 PNIPAm 기반의 공중합체를 중합하

였다. 단량체 NIPAm과 NDEAm의 비율을 달리하여 poly(NIPAm-co-NDEAm)을 공중합한 결과 LCST 그래프를 온도가 낮아지는 방향으로 평행 이동함과 동시에 LCST를 24 °C까지 낮추는 결과를 얻었다. 이는 물과 친수성기와의 작용보다 고분자 내부의 소수성 작용이 강해지면서 나타나는 현상이다. 반면, 단량체 NIPAm과 VP의 조성비를 달리하여 poly(NIPAm-co-VP)을 제조한 결과 LCST 그래프가 온도가 높아지는 방향으로 평행 이동하였으며, LCST를 48 °C까지 높였다. 이는 반대로 VP의 친수성기 비율 증가로 인해 물과의 수소결합이 강해지면서 나타나는 현상이다. 이러한 원리를 이용하여 마지막으로 이를 스마트 윈도우에 적용하였으며, 같은 온도에서 상전이 변화를 관찰한 결과 각각 다른 결과를 얻을 수 있었다. NDEAm의 조성이 높을수록 LCST가 낮아 낮은 온도에서 상전이가 일어났으며, VP의 조성이 증가할수록 LCST가 증가하여 높은 온도에서 상전이가 일어났다. 이는 기존의 PNIPAm 하이드로젤의 LCST 온도를 다양한 온도감응성 공중합체를 이용하여 조절할 수 있다는 점을 시사하며, 이를 적용한 스마트 윈도우의 활용 방안을 넓히는 효과를 보여준다.

감사의 글: 본 연구는 부산대학교의 기본연구지원(2019)에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- Huovila, P. *Buildings and Climate Change: Status, Challenges, and Opportunities*. UNEP/Earthprint: Paris, 2007.
- Hočevar, M.; Krašovec, U. O. Cubic WO₃ Stabilized by Inclusion of Ti: Applicable in Photochromic Glazing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *154*, 57-64.
- Wu, L. Y.; Zhao, Q.; Huang, H.; Lim, R. Sol-gel Based Photochromic Coating for Solar Responsive Smart Window. *Surf. Coat. Technol.* **2017**, *320*, 601-607.
- Warwick, M. E.; Ridley, I.; Binions, R. The Effect of Transition Gradient in Thermo-chromic Glazing Systems. *Energy Build.* **2014**, *77*, 80-90.
- Panagopoulou, M.; Gagaoudakis, E.; Aperathitis, E.; Michail, I.; Kiriakidis, G.; Tsoukalas, D.; Raptis, Y. The Effect of Buffer Layer on the Thermo-chromic Properties of Undoped Radio Frequency Sputtered VO₂ Thin Films. *Thin Solid Films* **2015**, *594*, 310-315.
- Zhang, J.; Li, J.; Chen, P.; Rehman, F.; Jiang, Y.; Cao, M.; Zhao, Y.; Jin, H. Hydrothermal Growth of VO₂ Nanoplate Thermo-chromic Films on Glass With High Visible Transmittance. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 27898.
- Hao, Q.; Li, W.; Xu, H.; Wang, J.; Yin, Y.; Wang, H.; Ma, L.; Ma, F.; Jiang, X.; Schmidt, O. G. VO₂/TiN Plasmonic Thermo-chromic Smart Coatings for Room-temperature Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705421.

8. Seeboth, A.; Holzbauer, H. R. The Optical Behavior of Lyotropic Liquid Crystalline Polymer Gel Networks: Dependence on Temperature. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 408-411.
9. Watanabe, H. Intelligent Window using a Hydrogel Layer for Energy Efficiency. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *54*, 203-211.
10. Raicu, A.; Wilson, H. R.; Nitz, P.; Platzer, W.; Wittwer, V.; Jahns, E. Facade Systems with Variable Solar Control using Thermotropic Polymer Blends. *Sol. Energy* **2002**, *72*, 31-42.
11. Park, M. J.; Char, K. Two Gel States of a PEO-PPO-PEO Triblock Copolymer Formed by Different Mechanisms. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 688-692.
12. Gong, X.; Li, J.; Chen, S.; Wen, W. Copolymer Solution-Based "Smart Window". *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 251907.
13. Seeboth, A.; Ruhmann, R.; Mühling, O. Thermotropic and Thermochromic Polymer Based Materials for Adaptive Solar Control. *Materials* **2010**, *3*, 5143-5168.
14. Kim, D.; Lee, E.; Lee, H. S.; Yoon, J. Energy Efficient Glazing for Adaptive Solar Control Fabricated with Photothermotropic Hydrogels Containing Graphene Oxide. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7646.
15. Lee, E.; Kim, D.; Yoon, J. Stepwise Activation of Switchable Glazing by Compositional Gradient of Copolymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26359-26364.
16. Kim, D.; Lee, E.; Yoon, J. Optically Bistable Switching Glazing Achieved by Memory Function of Grafted Hydrogels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 22711-22717.
17. Kim, D.; Yoon, J. Flexible Adaptive Solar Control Smart-films Comprising Thermo-responsive Hydrogels with Silver Nano-patterned Substrates. *Polym. Korea* **2019**, *43*, 144-150.
18. Deb, S. Electrochromic Characters of WO₃. *Appl. Opt. Suppl.* **1969**, *3*, 193.
19. Lampert, C. M. Electrochromic Materials and Devices for Energy Efficient Windows. *Sol. Energy Mater.* **1984**, *11*, 1-27.
20. Azens, A.; Granqvist, C. Electrochromic Smart Windows: Energy Efficiency and Device Aspects. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 64-68.
21. Ko, H. C.; Kang, M.; Moon, B.; Lee, H. Enhancement of Electrochromic Contrast of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) by Incorporating a Pendant Viologen. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1712-1716.
22. Baetens, R.; Jelle, B. P.; Gustavsen, A. Properties, Requirements and Possibilities of Smart Windows for Dynamic Daylight and Solar Energy Control in Buildings: A State-of-the-art Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 87-105.
23. Patil, R. A.; Devan, R. S.; Liou, Y.; Ma, Y.-R. Efficient Electrochromic Smart Windows of One-dimensional Pure Brookite TiO₂ Nanoneedles. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *147*, 240-245.
24. Huang, S.; Zhang, Q.; Li, P.; Ren, F.; Yurtsever, A.; Ma, D. High-Performance Suspended Particle Devices Based on Copper-Reduced Graphene Oxide Core-Shell Nanowire Electrodes. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 1703658.
25. Vergaz, R.; Sanchez-Pena, J.-M.; Barrios, D.; Vazquez, C.; Contreras-Lallana, P. Modelling and Electro-optical Testing of Suspended Particle Devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1483-1487.
26. Barrios, D.; Vergaz, R.; Sanchez-Pena, J. M.; Granqvist, C. G.; Niklasson, G. A. Toward a Quantitative Model for Suspended Particle Devices: Optical Scattering and Absorption Coefficients. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *111*, 115-122.
27. Kim, Y.-B.; Park, S.; Hong, J.-W. Fabrication of Flexible Polymer Dispersed Liquid Crystal Films using Conducting Polymer Thin Films as the Driving Electrodes. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3066-3069.
28. Park, S.; Hong, J. W. Polymer Dispersed Liquid Crystal Film for Variable-transparency Glazing. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3183-3186.
29. Schild, H. G. Poly(*N*-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163-249.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.