形狀記憶 高分子

형상기억 고분자(shape-memory polymers)는 잘 알려진 형상기억 금속과 마찬가지로 '형상기억' 특성을 갖고 있어서, 변형된 모양의 수지를 특정 온도 이상으로 가열하면 원래의 형상으로 되돌아가는 특이한 기능을 갖고 있다. 형상기억 고분자는 특이한 기능과 함께 앞으로 응용성이 다양하게 기대되어 최근에 많은 주목을 받고 있다. 형상기억 합금에 비하여 형상기억 고분자는 저렴한 가격, 형상 변형의 큰 가변성, 성형 가공의 용이성 등의 장점이 있다.

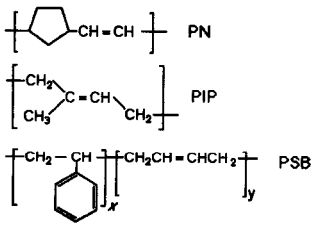
형상기억 합금은 결정의 특수한 상변이를 이용하여 기억 효과를 발현하는데 대하여, 형상기억 고분자에서는 가교 결합이나 상변화에 따른 어떤 결합인자를 이용한다고 알려져 있다. 전자선으로 가교된 폴리에틸렌 수축 튜브가 이미 잘 알려져 상품화된 실예이다.

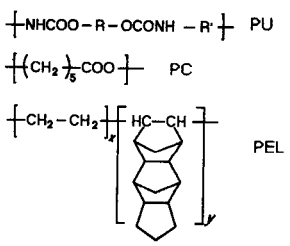
표에 일본에서 개발된 형상기억 고분자의 종류와 특성에 관하여 요약하여 보았고, PS, PIP, PSB, PU, PC, PEL의 화학 구조를 별도로 도시하였다.

형상기억 고분자의 성형 가공에서 보면 1차 성형시에 고분자 사슬간에 가교 결합이나 물리적 결합이 일어나게 되는데(형상기억 인자), 이때의 가공 온도가 형상기억 온도이고 냉각에 의하여 1차적 형상의

표. 형상기억 고분자의 종류와 특성

형상기억 고분자	PN	PIP	PSB	PU	PC	PEL
	poly-(norbornene)	trans-1,4-polyisoprene	styrene-butadiene block copolymer	polyurethane block copolymer	poly-(caprolactone)	polyethyene random copolymer
형상기억 인자	고분자 사슬의 물리적 결합	가황에 의한 화학적 가교	스티렌 블록의 물리적 결합상	hard segment의 결정상	가교결합제를 이용한 가교	고분자 사슬의 물리적 결합
2차적 변형상	유리전이 현상 (사슬)	결정상태 (사슬)	결정상태 (부타디엔 블록)	유리전이 현상 (soft segment)	유리전이 현상 (사슬)	유리전이 현상 (사슬)
형상회복 온도(℃)	35	67	60~90	−30~60		
형상기억 온도(℃)	150+	−	120+	200		
비중	0.96	0.96	0.97	1.04		
인장강도 (kgf/cm^2)	350	290	100	350		
제조회사	일본제온	구라레	아시히카세이	미쓰비시중공업	수미토모전기	미쓰이석유





고정화가 일어난다. 2차 성형시에 다시 가열하면(형상 기억 온도 이하) 1차 성형품의 변형이 일어나고 급냉하여 2차적 형상으로 고정화된다. 변형된 성형품을 다시 가열하면(형상 회복 온도) 본래의 1차적 형상으로 되돌아 간다. 2차 성형시에는 유리전이나 결정상의 전이에 의하여 변형된 성형품이 만들어진다(2차적 변형상). 이와 같이 형상기억 수지에서는 형상 회복 온도(또는 2차 성형 온도)에서 가열 연화라고 고분자 사슬의 응력 완화가 일어나 형상 회복이 가능하게 된다.

스티렌-부타리엔계 블록 공중합체(SBS) 열가소성 탄성체의 기술에 기초를 둔 PSB 형상기억 수지는 통상의 열가소성 성형 가공법에 의하여 성형 가공할 수 있는 장점으로 관심을 끈다. 폴리부타디엔은 트란스 이중 결합이 많아지면 결정성으로 되고 트란스 함량의 조절로 60℃ 정도의 융점을 갖는 고분자가 만들어진다. 트란스 폴리부타디엔과 폴리스티렌(연화점 100℃)을 잘 조절하여 블록 공중합체로 만들어 복합화하면 열가소성의 특성을 갖는 우수한 형상기억 고분자가 얻어진다.

PSB의 형상기억 성형 제품을 만드는 과정은 다음과 같다. PSB 고분자를 120℃ 온도 이상으로 가열하면(1차성형) 스티렌 블록과 부타디엔 블록이 모두 유동성으로 되므로 통상의 플라스틱 성형 방법으로 가공하여 40℃ 이하로 냉각하면 고정화된 1차 성형품이 만들어진다. 다시 60~90℃ 온도로 가열하면 스티렌 블록은 고체 상태로 구속되어 있고 부타디엔 블록만이 용해되어 가교된 고무 상태로 된다. 이 고무 상태의 고분자에 힘을 가하여 변형시키고 냉각하면 2차 성형품이 만들어진다. 이때 냉각에 의하여 부타디엔 사슬 부분이 결정화되므로 2차적 형상으로 고정화된다. 2차 성형품이 만들어 진다. 이때 냉각에 의하여 부타디엔 사슬 부분이 결정화되므로 2차적 형상으로 고정화된다. 2차 성형품을 60~90℃로(형성회복 온도) 가열하면 다시 부타디엔 영역의 용해가 일어나고 1차적 형상을 기억하여 본래의 성형품으로 되돌아 가게 된다.

폴리에틸렌과 고리 단량체의 랜덤 공중합체를 이용한 PEL 형상기억 수지는 가격이 낮고 가공성이 좋은 장점이 있다. PN과 PIP를 이용한 형상기억 고분자는 제일 먼저 개발되었는데, 강성이 낮은 탄성체 성질을 개선하고 성형성을 높이기 위하여 다른 고성능 엔지니어링 플라스틱과 블렌딩한 제품도 개발되고 있다.

형상기억 고분자의 용도는 광범위하게 고려되는데, 공업용품으로서 자동차 부품, 방음 피복재, 재진재, 파이프 접속재, 전선 결속재 등이 있고, 의료용 재료로서 치과 교정용 와이어, 성형외과 재료, 특수 카테타, 또한 스포츠 용품, 완구, 조화 같은 새로운 응용면에 적합한 새로운 고안이 계속 개발되고 있다. 소재가 새롭기 때문에 당초 예상과 다른 흥미있는 용도가 발견되고 있다. 또한 광디스크 등에 정보 기억에의 응용도 고려된다.

형상기억 고분자의 가격은 kg당 수천엔(천엔~만엔)으로 형상기억 합금의 가격 수십만엔에 비하여 월등히 저렴하다. 형상기억 수지는 1989년도 일본에서 연간 판매액이 약 3천만엔 정도이고, 용도는 선물용품, 완구 제품이 대부분이지만, 앞으로 파이프 결속, 의료용, 자동차용 등에 수요 확대가 예상된다.

(機能材料, p62(1989. 12月) ; 現代化學, p46(1989. 10月) ; 高分子, p843(1989. 8月))

(KIST 안광덕).