



형상 기억 고분자 나노 복합 소재

홍진호·윤주호*·김 일**·심상은†

인하대학교 화학공학과,

*자동차부품연구원, **부산대학교 고분자공학과

접수일(2010년 7월 13일), 수정일(1차: 2010년 7월 26일), 게재확정일(2010년 7월 28일)

Shape Memory Polymer Nanocomposites

Jinho Hong, Ju Ho Yun*, Il Kim**, and Sang Eun Shim†

Department of Chemical Engineering, Inha University,
253 Yonghyundong, Namgu, Incheon, S. Korea 402-751

*Environmental Materials & Components R&D Center, Korea Automotive Technology Institute,
74 Youngjung-Ri, Pungse-Myun, Dongnam-Gu, Chonan-Si, Chungnam 330-912, S. Korea

**The WCU Center for Synthetic Polymer Bioconjugate Hybrid Materials,
Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University,
Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, S. Korea

(Received July 13, 2010, Revised July 26, 2010, Accepted July 28, 2010)

요약 : 형상 기억 고분자(shape memory polymers, SMPs)는 일정한 온도 또는 특정 자극이 주어졌을 때 가해진 일시적인 변형으로부터 처음 상태로 되돌아 오는 고분자를 말한다. 이러한 형상 기억 고분자는 각종 산업에서 자가 조립 또는 자가 수리가 가능한 스마트 고분자로 분류되어 고부가가치를 지니고 있다. 특히 형상 기억 고분자의 방열 성능, 전기 전도 성능, 물리적 성능, 광학 성능 등은 다양한 충전제를 도입함으로써 향상될 수 있다. 본 논문에서는 형상 기억 고분자의 기본 원리 및 최근의 형상 기억 고분자 나노 복합재료에 대해 알아본다.

ABSTRACT : The term 'shape memory polymers (SMPs)' describes a class of polymers which can remember the original shape and recover from deformed to its original shape by the applied stimuli, e.g., heat, electricity, magnetic field, light, etc. SMPs are classified as one of the 'smart polymers' and have great potentials as high-value-added materials. Especially, low thermal, electrical, and mechanical properties of SMPs can be improved by incorporating the various fillers. This paper aims to review the SMPs and their basic principles, and the trends of the development of SMPs nanocomposites.

Keywords : shape memory polymer, polymer composite, nanofiller, smart polymer

I. 형상기억 고분자 소개

현재 가장 널리 사용되는 형상 기억 재료(shape memory material)로 형상 기억 합금(shape memory metallic alloy)이 있으며 이는 낮은 변형 복구 능력, 높은 강성, 고비용, 낮은 전이온도, 가공 조건의 까다로움 등의 단점이 있다. 이런 단점을 극복하기 위해 고탄성 변형을 가지며 저비용, 저밀도 및 잠재적인 생체적 합성과 생분해성의 장점을 지니는 형상 기억 고분자의 연구가 큰 관심을 받고 있다. 형상 기억 고분자(shape memory polymer, SMP)란 초기의 고분자 형태를 '기억' 하여 적절한 자극에 의해 변형된 형태로부터 본래의 모습으로 되돌아 오는 고분자의 종류를 말한다. 이와 같은 정의의 결과로 많은 종류

의 다른 고분자 시스템이 형상 기억 고분자로 분류된다. 현재 존재하고 있는 거의 모든 고분자에서 유리전이온도(glass transition temperature, T_g) 또는 결정 용융점(crystalline melting temperature, T_m)와 같은 변형 온도나 변형 시에 주어지는 총 변형율에 의해 일정 수치 정도의 모양이 되돌아 오는 현상은 많이 알려진 사실이다. 그러므로 고분자의 형상 기억 성질은 열 또는 힘에 의한 변형이 일어났을 때 그 변형이 일정 수치로 다시 되돌아 오는 것으로 간단히 정의 할 수 없다. 대신 총 변형으로부터 되돌아 올 수 있는 탄성률의 양에 기초하여야 한다. 형상 기억 재료에 있어서 초기에 인가된 총 변형과 그 변형으로부터 탄성적으로 되돌아 오는 비율은 같아야 하며 많은 전기 활성 고분자,^{1,2} 전기변형 고분자,^{3,4} 특정 액정 탄성체⁵와 같은 많은 고분자 시스템이 이 기준을 따른다.

늘림, 압축, 힘과 같은 변형과 빛, 전기, 열, 전자기장과 같은

† 대표저자 E-mail: seshim@inha.ac.kr

자극의 넓은 범위로 형상 기억 고분자를 분류 하는데 있어서 새로운 분류가 필요하다. 이에 대해 몇몇 연구자들은 고분자 결정성의 유무, 결합의 방법(화학적-물리적), 변형을 완화하는 주된 위치로 구분을 하고 있다.^{6,7}

형상 기억에 의한 형태의 변형과 회복 과정을 Figure 1에 나타내었다.⁸ 먼저 고분자는 초기 모양을 가지게 되는 일반적인 처리 과정을 지나게 되고 이후 그 고분자는 변형이 되어 일시적인 모양으로 고정된다. 이 과정을 프로그래밍(programming) 과정이라고 한다. 프로그래밍 과정은 변형, 열의 증가 또는 감소에 의해 일어날 수 있다. 초기의 영구 형태(permanent shape)는 시편이 일시적인 다른 모양을 하고 있는 동안 저장되어 있게 되는데 형상 기억 고분자를 전이 온도 T_{trans} 이상으로 열을 가하게 되면 형상 기억 효과가 일어나게 된다. 이와 동시에 일시적인 형태로부터 회복이 일어나게 되고 영구 형태가 나타나게 된다. 고분자를 전이 온도 이하로 낮춤으로 인해 재료의 응고를 돕지만 일시적 형태를 가졌던 모습으로 돌아가지는 않는다. 이러한 효과는 일방적 형상 기억 효과(one-way shape memory effect)라고 한다. 기계적 변형을 통한 더 많은 프로그래밍을 통해 시편은 일시적 형태의 모습을 다시 가질 수 있지만 이렇게 만들어진 새로운 일시적 모양은 이전의 일시적 모양을 따르지 않는다.

Figure 2에 형상 기억 고분자의 성능을 보여주는 단계별 사진을 보여 주고 있다.⁹ 고분자 사슬 1과 2에 의한 영구 모양은 막대 모양인데 이 모양은 파배기 모양의 일시적 형태로 변형이 되어 있는 상태이다. 70 °C의 뜨거운 기체의 영향으로 전이 온도를 넘어서자마자 영구 모양으로 회복이 되며 가장 적절하게 프로그래밍된 상태의 99% 이상의 정밀도로 영구 모양으로의 회복을 보인다. 이러한 수준은 매우 높은 정밀도로 회복하는 성능을 필요로 하는 분야에 적용이 가능하다.

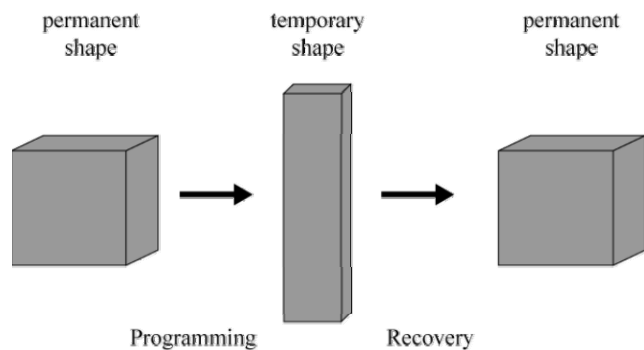


Figure 1. Schematic representation of the thermally induced one-way shape-memory effect. The permanent shape is transferred to the temporary shape by the programming process. Heating the sample above the switching transition T_{trans} results in the recovery of the permanent shape.⁸

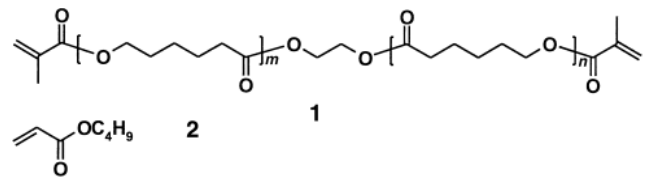
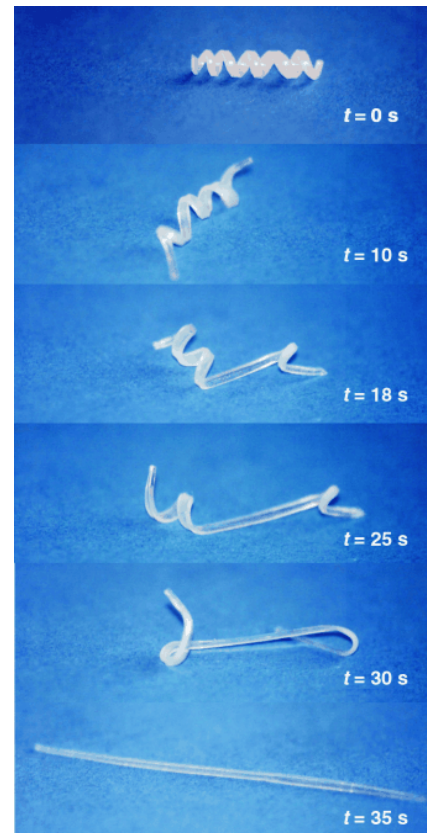
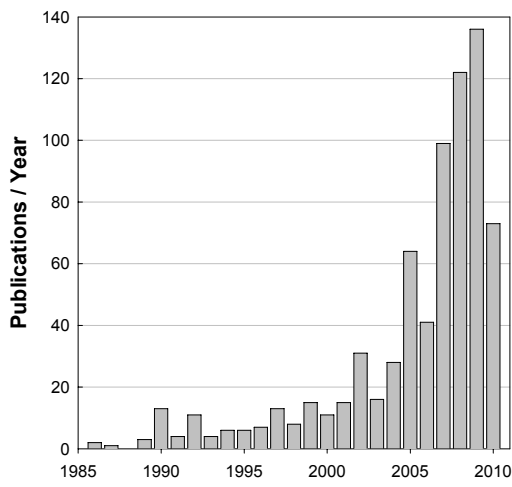


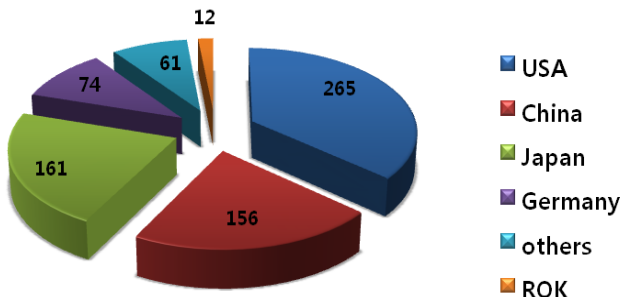
Figure 2. Transition from the temporary shape (spiral) to the permanent shape (rod) for a shape-memory network that has been synthesized from poly(ϵ -caprolactone) dimethacrylate (1) and n-butylacrylate (co-monomer content 50 wt%) (2). The switching temperature of this polymer was 46 °C. The recovery process takes 35 sec after heating to 70 °C.⁹

II. 특허 분석을 통한 형상 기억 고분자 개발 상황 분석

문헌 정보 분석은 “shape memory polymer” or “shape memory polymer composite”을 주제로 하여 수행하여 총 729건의 검색 결과를 얻었으며 이를 토대로 하여 나라별, 연도별, 특허와 논문에 관한 객관적인 결과를 도출하였다. Figure 3에 연도별, 국가별 형상 기억 고분자에 대한 특허와 논문의 발표 수를 나타내었다. 형상 기억 고분자에 대한 연구 결과는 1986년을 시작으로 하여 그리 길지 않은 역사를 가지고 있다. Figure 3에서 보는 것과 같이 형상 기억 고분자 복합재료에 대한 특허와 논문은 1986년도 2건을 시작으로 하여 별다른 진전을 보이



(a)



(b)

Figure 3. (a) Publication history of shape memory polymers from 1986 to 2010 and (b) publication sorted by country.

지 못하고 있다가 21세기를 맞으며 이에 대한 활발한 연구와 발표가 시작되기 시작하였다. 형상 기억 고분자 분야에서 미국은 265건으로 약 36%를 차지하여 1위를 지키고 있으며 일본, 중국, 독일이 2위 자리를 놓고 경쟁하고 있는 상황이다. 한국은 전체의 2%에 미치지 못하는 특허 및 논문 점유율을 가지고 있어 한국에서 형상 기억 고분자에 대한 관심이 저조하다는 것을 알 수 있다. 중국의 경우 많은 연구 기관에서 다양한 특허를 확보하여 기술 저변이 강하고 일본의 경우는 대기업에 의한 기술 확보가 되고 있지만 일본은 거기에 더해 수많은 연구 기관과 학계에서도 상당한 양의 특허 기술과 연구 성과를 보유하고 있다. 미국과 독일의 경우는 세계적인 선진국으로서 과학기반이 튼튼하고 기초 과학에 투자하는 양이 한국과 비교가 되지 않을 정도로 많아 기술 선진도가 상당히 높다고 볼 수 있다.

III. 형상 기억 고분자의 기본 이론

변형을 회복하는 기본적인 힘은 고분자의 탄성으로부터 오

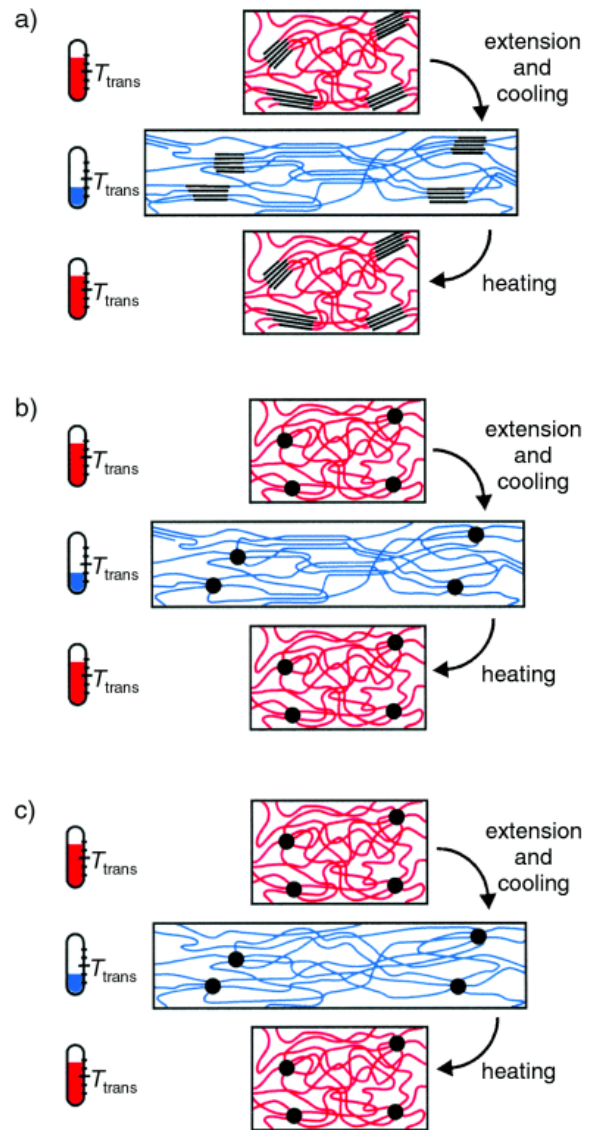


Figure 4. Schematic representation of the molecular mechanism of the thermally induced shape memory effect for a) a multiblock copolymer, b) a covalently cross-linked polymer, and c) a polymer network. If the increase in temperature is higher than T_{trans} of the switching segments, these segments are flexible (shown in red) and the polymer can be deformed elastically. The temporary shape is fixed by cooling down below T_{trans} (shown in blue). If the polymer is heated up again, the permanent shape is recovered.⁸

는 엔트로피의 변화에서 기인한다.¹⁰ 형상 기억 고분자가 가지는 구조는 탄성체의 망상 구조와 비슷하다. 이러한 구조는 일반적으로 고정(단단한)상과 가역(부드러운)상과 같은 재료를 가진 다양한 상들이 함께 존재하는 형태에 기인한다. 고정상은 열적으로 안정된 가교점과 같은 작용을 하는데 가교된 고무에서 이와 비슷한 고정상은 일반적인 가황 반응에서 황에 의한 가교점을 들 수 있다. 일반적으로 '가교점'이란 재료의 최소한 어느 한 부분의 자유로운 이동을 방해하는 크리스탈,

유리질 상, 또는 영겨있는 고분자 사슬이 될 수 있다 (Figure 4).⁸ 반면 가역상은 형상 기억 고분자의 주된 부분이며 변형이나 회복에 있어서 탄성적인 역할을 담당한다. 일정 온도 이상에서 가역상은 '유체'의 형태가 되어 자유롭게 움직일 수 있는 성질을 가진다. 이는 반대로 말해 일정 온도 이하에서는 가역상이 유리질 또는 크리스탈 구조를 이룰 수 있다는 것이다. 이러한 일정 온도는 일반적으로 유발온도(triggered temperature)라고 부르며 유리 전이온도(T_g) 또는 용융점(T_m)이 이에 해당한다. 유발 온도 이상에서 잡아당기는 것과 같이 형상 기억 고분자에 변형이 가해지게 되면 시편의 고분자 사슬은 정렬을 하게 되고 이는 결과적으로 구조적인 엔트로피의 감소를 가져오게 된다. 이러한 상태를 엔트로피적으로 불안정한 또는 선호되지 않는 상태라고 할 수 있다. 이러한 정렬은 미세한 회복 성능을 제외하고 변형이 가해진 상태에서 유발 온도로 급격히 냉각함으로써 유지될 수 있다. 잡아당기는 변형에 의

한 가역상의 구조적 재정렬은 유발 온도 이하의 온도에서는 엄격히 제한되어 고분자 사슬의 회복은 일어나지 않는다. 하지만 이것이 모든 고분자 사슬이 유발 온도 이하에서 움직이지 못한다는 것을 뜻하지는 않는다. 예를 들어, 유발 온도 이하에서도 고분자 사슬의 측쇄 부분의 회전이나 주쇄의 크랭크축과 같은 움직임은 가능하다.¹¹ 하지만 고분자 사슬의 이러한 움직임의 경우 고분자 사슬의 정렬 상태를 바꿀 정도의 영향은 없으며 더욱이 형상의 회복을 일으킬 수 없다. 결과적으로 늘어난 고분자 재료를 유발 온도 이상으로 가열하게 되면 엔트로피의 증가를 이끄는 고분자 사슬의 거대한 움직임이 일어나게 되고 통계적으로 더욱 가능성이 있는 구조를 이루게 된다. 그리하여 거시적인 변형의 회복은 고분자 사슬의 회복에 의한 엔트로피에 기인하고 있음을 알 수 있다.

형상 기억 고분자의 열-기계 순환 동안 일어나는 응력, 변형, 온도의 발달 과정을 형상 기억 순환이라 한다. 주요한 형상 기억 순환을 보여주기 위하여 Figure 5에 가교된 polycyclooctane의 형상 기억 순환을 도시하였다.¹¹ 먼저, 전이온도(T_{trans})보다 높은 상태의 온도(T_a)에 있어 탄성을 가진 고무 성질을 나타내는 형상 기억 고분자 재료에 특정 변형을 가하여 변화를 준다. 이 때 고분자 사슬들은 변형에 맞추어 정렬을 이루게 된다. 변형을 유지할 수 있는 힘을 지속적으로 가하며 재료가 딱딱해질 수 있는 전이 온도 이하($T_f < T_{trans}$)로 냉각을 하게 되면 고분자를 구성하는 사슬은 움직일 수 없게 되고 잠재적 변형 에너지의 형태로 변화되어 고정된 상태로 있게 된다. T_f 의 온도에서 주어지던 힘을 제거하게 되면 약간의 일시적인 회복이 일어나게 된다. 형상 회복은 일반적으로 온도를 T_{trans} 이상으로 가열함으로써 어떠한 외부의 힘 없이도 일어나게 되는데 저장되어 있던 변형 에너지가 고분자 사슬이 다시 움직일 수 있게 됨으로써 방출 되게 된다.

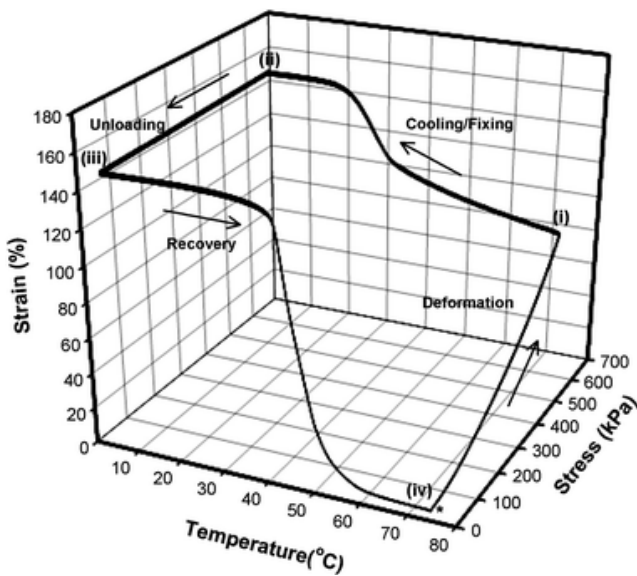


Figure 5. One-way shape memory cycles. The asterisk indicates the beginning of the experiment. The material is elongated by increasing stress (i). Cooling (ii) and removing the stress (iii) yield a temporary fixed strain that can be recovered to the original strain upon heating (iv).¹²

IV. 형상 기억 고분자

Table 1에 고분자의 초기 형상과 일시적인 형상을 기억하는데 사용되는 물리적 또는 화학적 결합에 따른 다양한 종류의 형상 기억 고분자를 나타내었다.¹¹ 일반적으로 반복적으로 변형과 회복의 가능성을 얻기 위해서 3차원적인 고분자 사슬의

Table 1. Molecular Interactions for Programming of Shape Memory Polymers.¹³

Interchain Interaction	Poly-norborone	Trans-polyisoprene	Styrene-butadiene copolymer	Poly-urethane	Poly-ethylene
Entanglement	M				
Chemical cross-linking		M			M
Micro-crystals		T	M, T	M	T
Glassy state	T			T	

M: used for memorizing the original shape, T: used for maintaining the transient shape

네트워크가 요구된다. 이러한 고분자 네트워크를 이루는데 있어서 효과적인 고분자 사슬간의 작용에는 크리스탈 구조의 형성, 응집, 유리전이, 화학적 가교, 사슬 얽힘이 있다. 이중에서 화학적 가교와 사슬 얽힘은 영구적이며 형상 기억 고분자가 본래의 모습을 찾는데 사용되는 사슬간의 작용이다. 다른 상호작용은 열 가역적이며 형상 기억 고분자가 일시적인 모양을 유지하는데 사용된다.

형상 기억 폴리우레탄(shape memory polyurethane)은 다양한 조직과 독특한 형태적 특성으로 인해 형상 기억 고분자 연구 분야에서 중요한 부분을 차지하고 있다. 특히 가공의 편의성과 가격적 장점은 PU가 형상 기억 고분자로 사용되는데 있어 매우 중요한 요소이다. Ratna와 Karger-Kocsis는 형상 기억 PU에 대한 화학적 구조와 조성에 관한 최근의 발전 상황을 연구하였다.¹² 이 연구에 따르면 유리질 열가소성 형상 기억 PU에서의 최적의 형상기억 효과는 고정상이 35 내지 40% 이고 반결정성 PU에서는 가역상의 분자량이 5,000에서 6,000 g/mol 일 때 최적의 형상 기억 효과가 나타남을 보였다. 또한 분자 구조 제어의 중요성을 보였는데 단단한 방향족 구조의 도입이나 평면상을 가지는 분자를 도입함으로써 인해 분자간 상호작용을 늘려 높은 형상 기억 효과를 가지는 것을 보였다.

형상 기억 성질에 있어서 중요한 것은 유발 온도 이거나 이상에서 가지는 탄성 계수와 고정상의 함량이다. 탄성 계수의 높은 비율 수치는 좋은 형상 기억 성질을 나타내는데 꼭 필요하다. 이는 변형된 모양을 쉽게 고정하거나 본래의 모습으로 빠르게 되돌아 가는데 중요한 요소이다. 탄성을 비는 고정상의 함량으로 볼 수 있으며 이는 가교의 양으로도 볼 수 있다. 형상 기억 고분자에서 고정상의 비율은 약 30에서 60% 정도로 다양하다. 만일 가교의 양이 부적절 하거나 고정상의 비율이 임계점 보다 낮게 될 경우에는 고분자에서 형상 기억 성질을 나타낼 수 없다. 이에 반해, 고정상의 비율이 최대치보다 더욱 높게 되면 그 형상 기억 고분자는 실제 적용이 불가능할 정도로 딱딱하거나 변형을 줄 수 있는 최대 변화도가 감소하게 된다.

형상 기억 PU에 비해 열경화성 고분자의 경우 우수한 기계적 성질과 PU에 비해 높은 열 안정성으로 인해 우주항공 산업으로의 사용이 일반적이다. 특히, 우주항공 산업으로의 적용에 있어서 에폭시 수지의 형상 기억 재료로의 일반적인 사용은 에폭시 수지가 기질 재료로 사용된 역사에 비추어 볼 때 그리 놀라운 것은 아니다. 몇몇 순수 에폭시 수지의 경우 그 자체만으로도 형상 기억 기능을 보이지만 에폭시 수지의 경우 거의 대부분 복합재료의 형태로 사용된다.¹³ 열경화성 형상 기억 수지의 가장 큰 단점은 약 10% 정도의 낮은 회복률이다.

V. 형상 기억 고분자 나노 복합소재

형상 기억 고분자의 개발에 있어서 최근의 연구는 낮은 열

전도도, 낮은 기계적 물성, 열-기계 순환이 많아짐에 따른 형상 기억 성능의 저하, 높은 열팽창 계수 등의 문제로 인한 단점을 극복하는데 연구 중점을 두고 있다.

형상 기억 고분자가 가지는 유기적 성질로 인해 형상 기억 고분자는 열 전도도가 0.30 W/m·K 이하의 단열 성능을 보여 열전도 성능에 있어서 매우 낮은 방열 성질을 가진다.¹⁴ 이는 빠른 변형-회복 성능을 기대해야 하는 형상 기억 고분자 물질에 있어서 해결해야 할 과제가 되고 있다. 일반적으로 고분자 기질에 알루미늄, 실리카, 실리콘 카바이드(SiC), 질화알루미늄(AlN), 질화붕소(BN)와 같은 열전도성을 가진 무기질 충전제를 충전함으로써 고분자 복합재료의 열전도도 향상을 기대할 수 있다. Razzaq와 Frommann은 질화알루미늄 입자를 사용하여 형상기억 PU의 열전도도를 높이는 연구를 진행하였다.¹⁵ 무게 대비 40%의 질화알루미늄을 첨가하였을 때 상온에서 형상기억 PU의 열전도도가 0.12에서 0.44 W/m·K으로 증가함을 보였다. 하지만 이러한 열전도도 향상에도 불구하고 질화알루미늄의 첨가는 형상 회복 성능을 97%에서 70%로 떨어뜨렸다. 형상 고정 수치는 조금 증가하긴 하였지만 45%의 낮은 수치를 보였다. Ranta와 Karger-Kocsis는 유리섬유, Kevlar 섬유, 탄화규소(silicon carbide, SiC) 등을 충전제로 사용하여 형상 기억 고분자의 열전도도 향상을 보이는 논문을 발표하였다.¹² Liu와 Mather 연구팀은 가교된 polycyclooctene(PCO)에 BN 충전제를 도입하였다.¹⁶ BN 충전제는 PCO 고분자의 열전도도를 약간 상승 시키는 효과가 있었는데 이러한 효과는 형상 기억 고분자 복합재료의 형상 회복 시간을 단축시키는 결과를 가져 왔다.

차르지 않은 마이크로 크기의 섬유는 마이크로 또는 나노 크기를 가진 입자보다 훨씬 뛰어난 성능을 가진다. 이는 섬유가 가진 매우 뛰어난 탄성 능력에 기초한 것으로 섬유의 정렬 방향에 따라 형상 기억 성능은 다르게 나타난다. 형상 기억 성능은 일반적으로 복합재료에 섬유가 정렬되어 있을 때 그 수직 방향으로 구부림이 일어날 때 아주 좋게 나타난다.¹⁷ 마이크로 섬유로 강화된 형상기억 고분자는 일반적으로 다음의 두 가지 목적으로 사용된다. 그 첫째는 우주선에서의 자가 전개형 장치이고 다른 하나는 진동 제어 장치이다. 자가 전개가 가능한 구조의 적용은 탄성 기억 복합재료(elastic memory composite, EMC)라고도 한다. EMC는 지구에서 제작되어 압축된 형태로 만든 뒤 우주에 올라가서 자가 전개 성능을 발휘한다. 진동 제어 재료로써 형상 기억 복합재료는 높은 에너지 흡수 성능이 있으며 낮은 밀도와 높은 형태 변형이 가능하다. Liang 연구팀과 Ni 연구팀에서는 형상기억 PU에 유리섬유와 Kevlar 섬유를 첨가하여 복합재료의 성능을 연구하였다.^{18,19} 두 그룹 모두의 실험에서 성능 향상과 형상 기억 성능은 반비례 함을 보였다. Liang 연구팀의 실험에서 50 vol%의 유리섬유를 첨가하여 400% 이상 향상된 탄성 능력을 보였으나 유리섬유가 충전된 형상기억 PU의 경우에서 형상 기억 성능을 보이

지 못하였다. Ni 연구팀에서는 10 wt%의 절단된 유리섬유를 형상 기억 PU에 첨가하여 50% 증가된 모듈러스를 보였으나 회복률이 60%에서 25%로 떨어지는 것을 관찰하였다 (Figure 6). Lan 연구팀은 가교된 스타이렌을 기초로 하여 제작된 형상 기억 고분자에 탄소 섬유를 넣어 자가전개가 가능한 경첩을 제조하였다.²⁰ Figure 7에 이렇게 제조된 경첩을 보여주고 있다. 이 경첩은 두 개의 등근 관 형태를 한 형상기억 고분자를 사용하였다. 전기가 통하게 되면 형상기억 고분자는 본래의 모습으로 돌아가 자가전개를 하게 된다. 진동 제어 재료로 형상기억 고분자는 진동 에너지를 유리전이온도 근처의 온도에

서 변형을 함으로써 효과적으로 흡수 할 수 있어야 한다. Yang 연구팀은 진동 흡수 장치로써 적층된 구조의 복합재료 판을 제조하여 에폭시 기둥과 비교하였다.²¹ 이렇게 제조된 판은 에폭시 기둥보다 약 4배의 진동 흡수 성능을 보였다.

카본 블랙은 고분자 전기 전도에 있어서 전도성 충전제로 가장 많이 사용되는 충전제 중 하나이다. 카본블랙은 전기전도 성질 이외에도 열전도 성능을 함께 가지고 있어 카본블랙을 형상기억 고분자에 충전할 경우 전기전도 성능 이외에도 더욱 빠른 형상 회복 성능을 기대할 수 있다. Li 연구팀에서는 카본 블랙이 함유된 형상기억 PU를 결정화가 가능하고 가역상인 poly(caprolactone)(PCL) diol과 함께 제조하였는데 20 wt%의 카본블랙 첨가로 약간의 전기 전도도 향상과 모듈러스 향상 성능을 보였다. 하지만 이 경우에도 회복률의 감소가 두드러짐을 보였다. 또한 카본블랙의 함량이 임계 수치를 넘지 못했을 경우에는 회복성능과 모듈러스 향상 어느 것도 증가됨을 보이지 못했다. 이 결과로 카본블랙 입자를 충전할 경우 지속적인 망상구조를 형성하게 되어 회복 성능에 부정적인 영향을 끼치는 것을 보였다.²² Cho 연구팀은 형상 기억 PU에 실리카를 첨가하여 연구를 진행하였는데 실리카의 첨가로 인한 변형은 없으며 소량의 모듈러스 증가만을 보였다.²³ 실리카나 알루미늄과 같은 무기 재료의 경우 표면에 많은 -OH 그룹을 가지고 있어 PU에 충전할 경우 별도의 처리 없이도 좋은 분산을 기대할 수 있으며 그로 인한 기계적 강도의 증가를 기대할 수 있다. Park 연구팀은 셀라이트(celite)를 가교제로 사용하여 셀라이트/형상 기억 PU 고분자를 제조하였다.²⁴ 셀

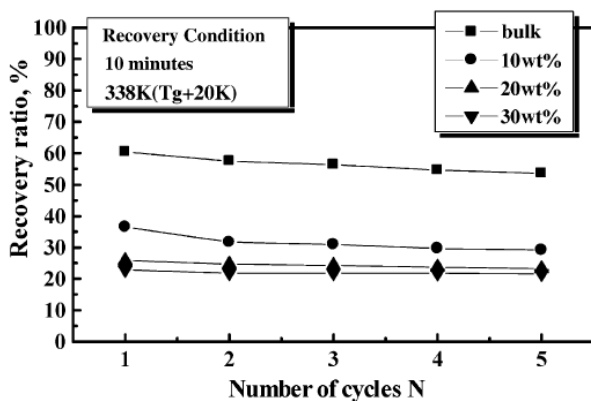


Figure 6. Recovery ratios of neat and 10, 20 and 30 wt% glass fiber containing shape memory polyurethane composite.²¹

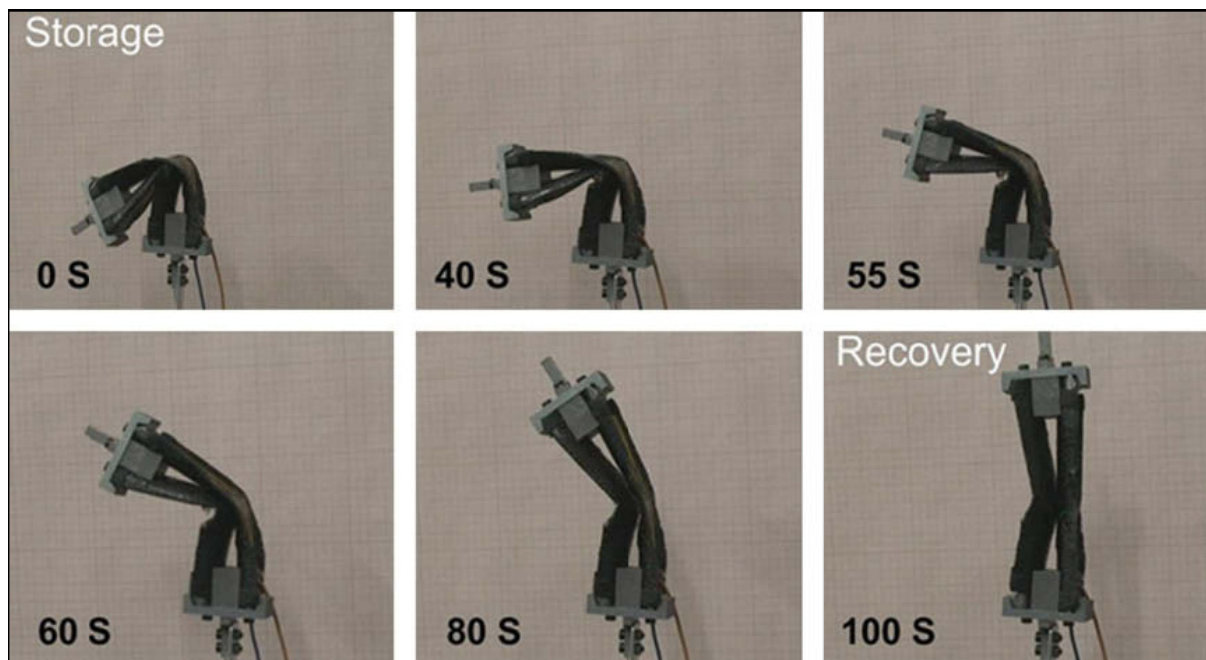


Figure 7. Self-deployment of a SMP hinge made of a thermoset styrene-based SMP reinforced with carbon fiber plain-weave fabrics.²²

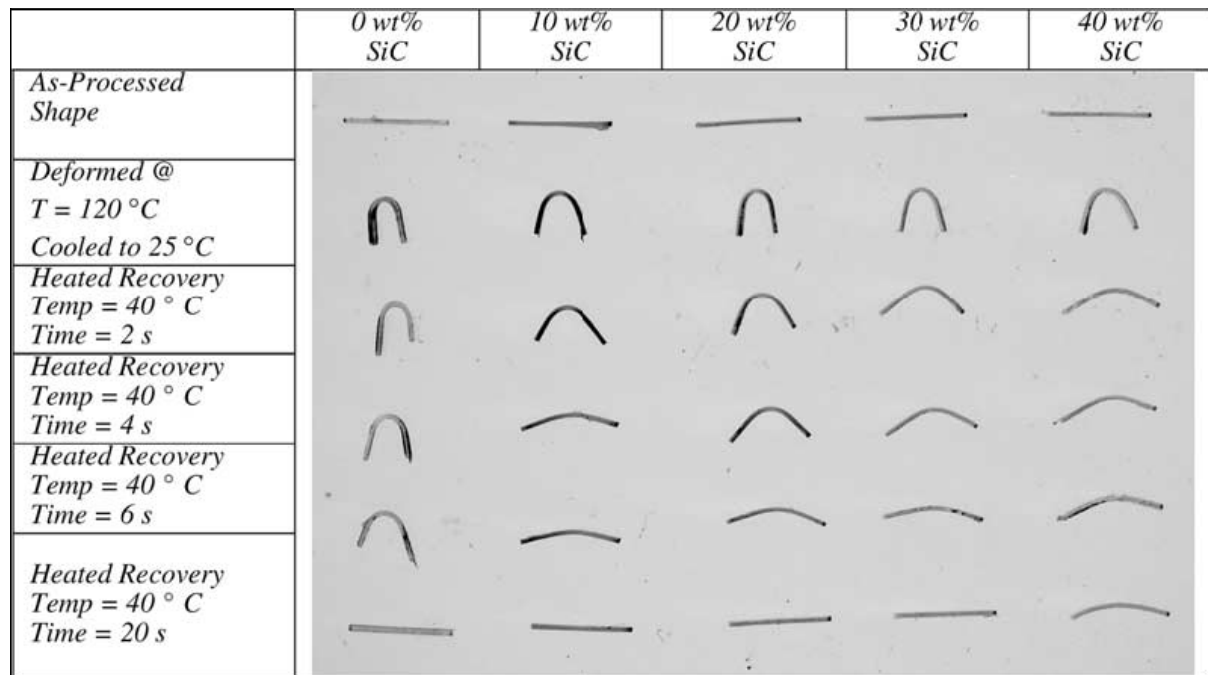


Figure 8. Image demonstrating the unconstrained bend recoverability as a function of SiC fraction and time at temperature.²⁷

Table 2. Summary for Filled SMP Systems³⁴

Matrix	Filler	Filler size	Max. filler (%)	Preparation method
PCO	BN	micro	30 wt	Melt mixing
PU	AlN	micro	40 wt	Melt mixing
PU	GF, Kevlar	micro	70 vol	Impregnation
PU	GF	micro	30 wt	Melt mixing
PU	CB	micro	30 wt	Solution mixing
PU	MWCNT	nano	16.7 wt	Solution mixing
PU	MWCNT	nano	7 wt	Solution mixing
PU	MWCNT	nano	7 wt	Solution mixing
PU	MWCNT	nano	10 wt	Solution mixing
PU	MWCNT	nano	2.5 wt	Solution mixing
PU	Iron oxide	nano	10 wt	Melt mixing
Custom made thermoset	Iron oxide	nano	12.1 wt	In-situ polymerization
PU	Iron oxide	micro	40 vol	Melt mixing
PU	Clay	nano	5 wt	Melt mixing
PU	Clay, CNF, SiC	nano	5 wt	Melt mixing
PU	CB	micro	5 wt	Melt mixing
PU	CNF, ox-CNF	nano	7 wt	Melt mixing
Epoxy	CF	micro	60 vol	TRM/pre-preg
Epoxy	SiC	300-700 nm	40 wt	In-situ polymerization
UHMWPE, PP	TEG	micro	6 wt	Powder mixing and hot compaction
Epoxy	TEG	micro	18 wt	In-situ polymerization
Epoxy	TEG	micro	10 wt	In-situ polymerization

라이트의 충전은 형상 기억 PU 복합재료의 형상 기억 성능과 기계적 성능을 증가 시켰는데 가장 뛰어난 형상 기억 성능은 무게대비 약 0.2%의 셀라이트를 첨가 하였을 때 얻어졌다. 나노 크기의 실리콘 카바이드의 첨가는 형상 기억 복합재료의 탄성 능력을 높이는 데 사용될 수 있다. 하지만 형상 기억 복합재료의 형상 회복 성능은 소량의 실리콘 카바이드 첨가로 오히려 나빠질 수 있다. Gall 연구팀은 마이크로 전기 기계 시스템을 구축하기 위해 평균 크기 300 nm의 SiC 입자를 에폭시 형상 기억 고분자에 첨가하여 그 성능을 연구하였다.²⁵ 형상 기억 성능 시험은 시편을 구부려서 그에 따른 회복성능을 보임으로써 진행되었다. Figure 8에서 보듯이 충전제가 들어가지 않은 시편에서 회복이 보이지 않았을 때 30 wt%의 충전제가 충전 되었을 경우 더욱 큰 회복력을 보였다. 하지만 이 실험에서 형상 회복 비율과 회복 속도는 실리콘 카바이드의 함량에 따라 감소하는 것을 보였다. Gunes 연구팀도 실리콘 카바이드를 형상 기억 PU에 첨가할 때 형상 기억 성능이 떨어지는 것을 보였다.²⁶ 이 연구에서 이는 실리콘 카바이드의 첨가가 가역상의 비율을 줄이는 것으로 인해 그 형상 기억 효과가 떨어지는 것으로 설명하였다. Beloshenko 연구팀은 복합재료의 형태가 약한 고분자-충전제간 상호작용으로 인해 조금씩 변화되는 고분자 복합재료에 관한 다수의 연구를 진행하였다.²⁷⁻³¹ 이 연구 결과는 재료의 손실을 가져오는 계면에서의 미세한 힘의 회복에 관계되어 있는데 에폭시 고분자(EP)와 열팽창된 흑연(thermally expanded graphite, TEG)의 형상 기억 단계에 따른 미세구조를 Figure 9에 보였다.²⁸ Figure 9a에 보인 초기 단계에서 복합재료는 고분자-충전제 사이에 깨끗한 계면을 가지며 완벽한 두 개의 상을 이룬다. 이 그림에서 어두운 부분은 TEG이며 밝은 부분은 EP에 해당한다. 50%의 변형을 가한 후 TEG의 밀집과 EP의 특이한 정렬이 변형 이후에 관찰되는데 특히 확장된 EP와 함께 소용돌이와 비슷한 모양이 나타나게 된다 (Figure 9b). 변형으로부터 회복이 된 후(Figure 9c), 초기 모양과 다른 TEG 입자의 크기와 위치를 확인할 수 있다. 이러한 복합재료에 있어서 형상 기억 효과는 부피의 변화와 관련이 있는데 이러한 재료는 Poisson 비가 0인 것과 같은 양상을 가진다. Poisson 비가 축과 측면 방향의 변형에 관련되어 있기 때문에 Poisson 비가 0이라는 것은 이 두 방향으로의 변형이 단절 되어있다는 것을 뜻한다. Beloshenko 연구팀은 이러한 특이한 양상이 변형에 의한 상의 혼합 때문이라고 설명하고 있다. Table 2에는 형상 기억 고분자 복합재료 제조 시, 기질 및 충전제의 종류, 충전제의 크기 및 함량을 나타내었다.³²

형상 기억 복합소재의 연구 개발에 있어서 현재는 나노 소재의 충전에 많은 역량이 집중되어 있다. 형상 기억 PU에 첨가되는 가장 대표적인 나노 충전제로는 carbon nanotube (CNT)와 carbon nanofiber (CNF)가 있는데 이는 고분자 기질의 물리적 성질의 향상뿐만 아니라 전기적 성질 그리고 적외선에 대

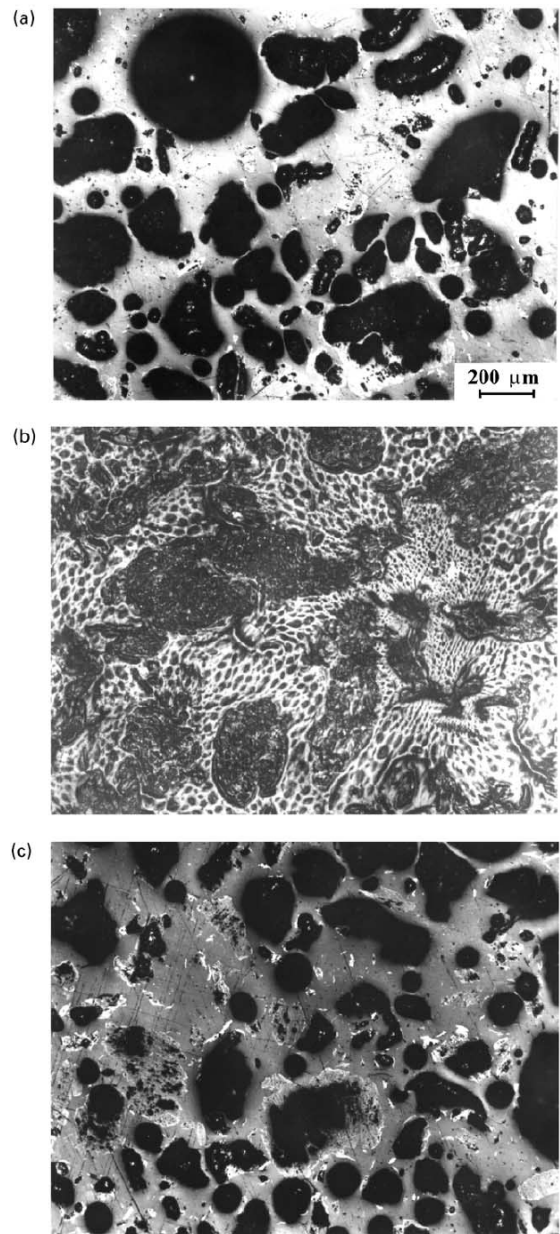


Figure 9. Microstructures of the epoxy filled with 6 wt% thermally expanded graphite. (a) Initial state; (b) after 50% deformation; (c) after 50% deformation and shape recovery.²⁹

한 가열을 도와주어 이 자극에 대한 회복 성능에 도움을 줄 수 있다. Figure 10에 고분자 기질에 나노 충전제가 충전되었을 때의 미세구조를 나타내었다. 부드러운 고분자 기질에 나노 충전제가 분산되어 있을 경우에는 복합재료에 걸리는 하중을 전달함으로써 복합재료의 물성을 강화할 수 있다. 종횡비가 같은 구형의 입자를 사용한 복합재료에 있어서 복합재료의 모듈러스는 입자의 모듈러스, 입자의 밀도, 입자 크기, 입자 모양, 입자가 들어간 부피 비, 계면의 특성과 같은 성질로 인해 들어간 입자의 개수에 따라 달라지게 된다. 막대 모양의 나노

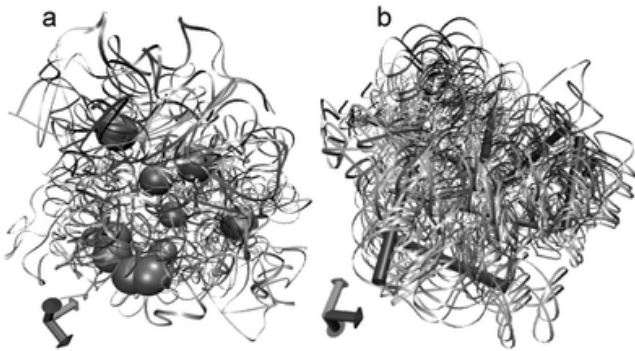


Figure 10. 3-D schematic demonstration of nanocomposite systems: (a) with spherical fillers (Al_2O_3 and SiO_2), (b) with rod-like filler (clay or carbon nanotubes).³⁵

충전제를 사용할 경우에는 더 많은 고분자 사슬을 연결하게 되어 하중을 이동하는데 더욱 효과적이 되고 복합재료의 물성을 더 크게 향상시킨다. 막대 모양의 나노 충전제를 임계 부피 이상 첨가하게 되면 들어간 나노 충전제는 고분자 사슬을 늘리고 간섭을 일으키게 되며 이러한 충전제로 보강된 길쭉한 도메인을 형성하게 된다. 막대 모양의 나노 충전제는 구형의 나노 충전제와 비교해 볼 때 큰 중횡비를 가지는 특이한 구조로 인해 하중을 더욱 잘 전달하거나 줄일 수 있다.³³ 고분자 복합재료에 CNT나 CNF를 첨가하는데 있어서 분산 문제가 크게 중요하다. 이러한 분산은 이축 압출기를 사용하거나 계면활성제, CNT 또는 CNF의 산화, 화학적 작용기의 도입으로 해결될 수 있다. Vaia 연구팀은 다중벽 CNT (Multiwall CNT, MWCNT)를 형상 기억 PU에 첨가하여 복합재료를 제조하였

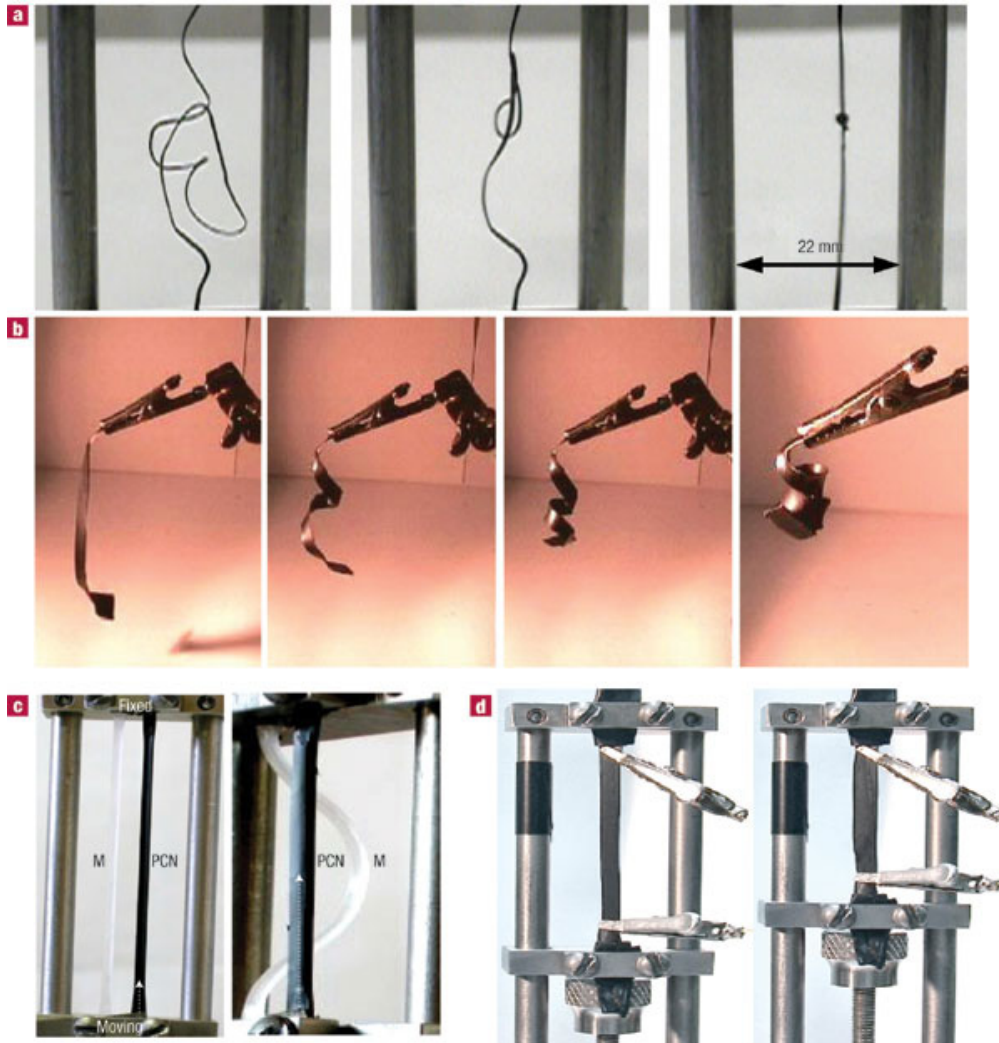


Figure 11. Shape recovery of polymer-carbon nanotube nanocomposites. (a) Shape recovery by direct heating. (b) Strain recovery by infrared heating. (c) Remote actuation by infrared radiation. Neat polymer (M) bends did not recover. (d) Electrically stimulated stress recovery of CNT nanocomposite.³⁶

는데 이 복합재료의 경우 적외선과 전기에 반응하여 형상 회복 성능을 보였다(Figure 11).³⁴ 이 복합재료를 만들기 위해 극성 용매 내에서 용액 혼합을 하였으며 이후 용매를 천천히 건조시켜 복합재료를 제조하였다. 사용된 CNT는 직경이 100 nm이고 길이가 10 μm 였는데 복합재료 내에서 CNT는 방향성이 없이 배열되어 있었다. 이 복합재료는 MWCNT가 5 wt% 첨가 되었을 경우 20 wt%의 카본블랙을 첨가하거나 아무것도 첨가하지 않은 형상 기억 PU보다 더욱 좋은 회복력을 보였다. Paik 연구팀은 카본블랙과 CNT가 첨가된 형상 기억 PU를 제조하여 복합재료의 전기 저항이 늘림 효과에 의해 증가하고 충전제 양의 증가에 따라 감소하는 것을 보였으며, Cho 연구팀은 개질된 형상 기억 CNT를 사용하여 액상에서 초음파를 사용하고 혼합하여 Joule 가열에 의한 형상 기억 회복 운동을 연구하였다.^{35,36} We 연구팀 또한 in-situ 중합을 통하여 형상 기억 PU/CNT 복합재료를 제조하였는데 이 실험에서도 CNT가 형상 기억 복합재료의 회복력을 향상시키는 결과를 보였다.³⁷ 상기의 연구 결과에서 알 수 있듯이 형상 기억 고분자에 CNT 또는 CNF를 첨가하여 제조된 복합재료는 증가된 기계적 성능과 회복력을 보였다. 하지만 CNT/CNF의 첨가에는 첨가 가능한 범위의 양이 있으며 그 이상을 충전하였을 때는 오히려 형상 기억 고분자의 성능을 떨어뜨리는 것으로 나타났다. 또한 형상 기억 고분자의 가역상은 CNT와 CNF의 크기에 따라 결정화도에 다른 영향을 받게 된다.³⁸

각기 다른 형상 기억 고분자에 나노 크기의 충전제를 사용했을 때의 형상 기억 효과는 항상 일정하지 못하다. 이와 같은 모순점은 복합재료를 제조하는데 있어서 복잡함이 원인이다. 최종 복합재료의 성능은 제조 기술, 충전제 분산, 계면 성질, 충전제 크기, 충전제의 중량비와 같은 많은 요소들에 의해 영향을 받게 된다.

VI. 결 론

본 논문에서는 형상 기억 고분자에 관해 최근 연구된 자료를 통해 형상 기억 고분자의 진행 상황을 알아 보았다. 형상 기억 고분자는 고정상과 가역상을 모두 가지고 있는 고분자를 이용하여 그 성능을 발휘 할 수 있다. 냉각에 의해 고분자 사슬은 고정되어 변형된 형태를 유지하며 그 형태를 바꿀 수 있는 가열 또는 다른 자극에 의해 처음의 모습으로 돌아갈 수 있는 능력이 있다. 열가소성 고분자의 경우 물리적 가교에 의한 고정상이 만들어 지면 열경화성 고분자의 경우 화학적 가교에 의해 고정상이 만들어진다. 형상 기억 고분자는 많은 연구자들에 의해 무수히 많은 적용 가능성이 연구되고 있으며, 이러한 적용은 스마트 의복, 의료분야, 자가 수리 구조체, 재구성 기기, 마이크로 전자기기 시스템, 액츄에이터, 자가치료, 건강 체크, 생의학 분야 등을 포함하며 우리 생활에 매우 큰 영향을 줄 수 있는 다양한 산업 분야에서 관심을 두고 있다.

최근의 연구 결과를 보면 형상 기억 고분자에 관련된 특허의 약 50%에서 70%는 의학 분야에 집중되어 있다. 특히 혈관에 주입하는 형상기억 스텐트는 지난 동안 가장 많이 연구된 분야 중의 하나인데 이는 최소한의 침습 수술을 가능하게 하고 체온에 맞추어 제어할 수 있다는 장점 때문이다. 우주항공 산업에서는 항공기의 표면을 형상 기억 고분자로 처리하는 방법이 연구되고 있는데 형상 기억 고분자는 항공기에 걸리는 하중을 다른 구조물로 전달하는 역할을 하며 더욱이 이 형상 기억 고분자는 내부 구조의 모양을 변화하거나 그 상태를 바꿈으로써 하중을 더욱 잘 전달 할 수 있다. 형상 기억 고분자를 직물로 제조하게 되면 광학적 성질이 변할 뿐 아니라 흡습성 내지 투습성을 조절할 수도 있으며 특정 상태에서 정해진 물질만을 걸러 낼 수 있는 스마트 멤브레인의 제조도 가능하다. 형상 기억 고분자 나노 복합재료에 있어서 중요한 것은 쉬운 제조와 뛰어난 회복력 그리고 원하는 자극에 의해 변형 또는 회복하는 성능이다. 이러한 성질을 부여하기 위해 많은 충전제가 연구되고 있으며 또한 적용되고 있다. 이러한 다양한 적용 분야에서 앞으로 형상 기억 고분자 나노 복합재료가 사용될 것으로 보이며, 국내에서도 보다 많은 연구가 이루어지기를 바라는 바이다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Su, Q. M. Zhang, and R. Y. Ting, "Space-Charge-Enhanced Electromechanical Response in Thin-Film Polyurethane Elastomers", *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 386 (1997).
2. R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, "High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%", *Science*, **287**, 836 (2000).
3. R. E. Pelrine, R. D. Kornbluh, and J. P. Joseph, "Electrostriction of Polymer Dielectrics with Compliant Electrodes as a Means of Actuation", *Sensors Actuat. A-Phys.*, **64**, 77 (1998).
4. W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zental, P. Kruger, M. Losche, and F. Kremer., "Giant Lateral Electrostriction in Ferroelectric Liquid-Crystalline Elastomers", *Nature*, **410**, 447 (2001).
5. M. Warner, E. M. Terentjev, and *Liquid Crystals Elastomers*, Oxford University Press, New York, 2003.
6. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, and Y. V. Vozntak, "The Shape Memory Effect in Polymers", *Russ. Chem. Rev.*, **74**, 265 (2005).
7. C. Liu, H. Qin, and P. T. Mather, "Review of Progress in Shape-Memory Polymers", *J. Mater. Chem.*, **17**, 1543 (2007).
8. A. Lendlein and S. Kelch, "Shape-Memory Polymers", *Angew.*

- Chem. Int. Ed.*, **41**, 2034 (2002).
9. A. Lendlein, A. M. Schmidt, and R. Langer, "AB-Polymer Networks Based on Oligo(ϵ -Caprolactone) Segment Showing Shape-Memory Properties", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98**, 842 (2001).
 10. J. E. Mark, "Rubber Elasticity", *J. Chem. Educ.*, **58**, 898 (1981).
 11. B. Dietsch and T. Tong, "A Review-Features and Benefits of Shape Memory Polymers (SMPs)", *J. Adv. Mater.-Covina*, **39**, 3 (2007)
 12. D. Ranta and J. Karger-Kocsis, "Recent Advances in Shape Memory Polymers and Composites: a Review", *J. Mater. Sci.*, **43**, 254 (2008).
 13. Y. Liu, K. Gall, M. L. Dunn, and P. McCluskey, "Thermomechanical Recovery Couplings of Shape Memory Polymers in Flexure", *Smart Mater. Struct.*, **12**, 947 (2003).
 14. M. Y. Razzaq and L. Frommann, "Thermomechanical Studies of Aluminum Nitride Filled Shape Memory Polymer Composites", *Polym. Compos.*, **28**, 287 (2007).
 15. M. Y. Razzaq and L. Frommann, "Thermochemical Studies of Aluminium Nitride Filled Shape Memory Polymer Composites", *Polym. Compos.*, **28**, 287 (2007).
 16. C. Liu and P. T. Mather, "A Shape Memory Polymer with Improved Shape Recovery", Paper presented at the materials research society symposium proceedings. Mechanically active materials, MRS fall meeting, November 29-December 3 2004, Boston, MA, United States.
 17. C. S. Zhang and Q. Q. Nib, "Bending Behavior of Shape Memory Polymer Based Laminates", *Compos. Struct.*, **78**, 153 (2007).
 18. C. Liang, C. A. Rogers, and E. Malafeev, "Investigation of Shape Memory Polymers and Their Hybrid Composites", *J. Intel. Mat. Syst. Struct.*, **8**, 380 (1997).
 19. T. Ohki, Q. Q. Ni, N. Ohsako, *Struct M.* Iwamoto, "Mechanical and Shape Memory Behavior of Composites with Shape Memory Polymer", *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **35**, 1065 (2004).
 20. X. Lan, Y. Liu, H. Lv, X. Wang, J. Leng, and S. Du, "Fiber Reinforced Shape-Memory Polymer Composite and Its Application in A Deployable Hinge", *Smart. Mater. Struct.*, **18**, 024002 (2009).
 21. J. H. Yang, B. C. Chun, Y. C. Chung, J. W. Cho, and B. G. Cho, "Vibration Control Ability of Multilayered Composite Material Made of Epoxy Beam and Polyurethane Copolymer with Shape Memory Effect", *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 302 (2004).
 22. F. Li, L. Qi, J. Yang, M. Xu, X. Luo, and D. Ma, "Polyurethane/Conducting Carbon Black Composites: Structure, Electric Conductivity, Strain Recovery Behavior, and Their Relationships", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 68 (2000).
 23. J. W. Cho and S. H. Lee, "Influence of Silica on Shape Memory Effect and Mechanical Properties of Polyurethane-Silica Hybrids", *Eur. Polym. J.*, **40**, 1343 (2004).
 24. J. S. Park, Y. C. Chung, S. D. Lee, J. W. Cho, and B. C. Chun, "Shape Memory Effects of Polyurethane Block Copolymers Cross-Linked by Celite", *Fibers Polym.*, **9**, 661 (2008).
 25. K. Gall, M. L. Dunn, Y. Liu, D. Finch, M. Lake, and N. A. Munshi, "Shape Memory Polymer Nanocomposites", *Acta Mater.*, **50**, 5115 (2002).
 26. I. S. Gunes, F. Cao, and S. C. Jana, "Evaluation of Nanoparticulate Fillers for Development of Shape Memory Polyurethane Nanocomposites", *Polymer*, **49**, 2223 (2008).
 27. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, and A. P. Borzenko, "The Shape Memory Effect in Structurally Heterogeneous Polymer Systems", *Int. J. High Pressure Res.*, **22**, 589 (2002).
 28. V. A. Beloshenko, Y. E. Beygelzimer, A. P. Borzenko, and V. N. Varyukhin, "Shape Memory Effect in the Epoxy Polymer-Thermoexpanded Graphite System", *Compos. Part-A*, **33**, 1001 (2002).
 29. V. A. Beloshenko, Y. E. Beigelzimer, A. P. Borzenko, and V. N. Varyukhin, "Shape-Memory Effect in Polymer Composites with a Compatible Filler", *Mech. Compos. Mater.*, **39**, 255 (2003).
 30. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, and Y. V. Voznyak, "Electrical Properties of Carboncontaining Epoxy Compositions under Shape Memory Effect Realization", *Compos. Part-A*, **36**, 65 (2005).
 31. V. A. Beloshenko and Y. V. Voznyak. "Shape Memory Effect in the Epoxy Polymer Composites with Aggregated Filler", *Polym. Sci. Ser. A*, **51**, 416 (2009).
 32. I. S. Gunes and S. C. Jana, "Shape Memory Polymers and Their Nanocomposites: AReview of Science and Technology of New Multifunctional Materials", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 1616 (2008).
 33. B. Xu, Y. Q. Fu, M. Ahmad, J. K. Luo, W. M. Huang, A. Kraft, R. Reuben, Y. T. Pei, Z. G. Chend, and J. Th. M. De Hossond, "Thermo-Mechanical Properties of Polystyrene-Based Shape Memory Nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, **20**, 3442 (2010).
 34. H. Koerner, G. Price, N. A. Pearce, M. Alexander, and R. A. Vaia, "Remotely Actuated Polymer Nanocomposites-Stress-Recovery of Carbon-Nanotube-Filled Thermoplastic Elastomers", *Nat. Mater.*, **3**, 115 (2004).
 35. I. H. Paik, N. S. Goo, K. J. Yoon, Y. C. Jung, and J. W. Cho, "Electric Resistance Property of a Conducting Shape Memory Polyurethane Actuator", *Key Eng. Mater.*, **297**, 1539 (2005).
 36. J. W. Cho, J. W. Kim, Y. C. Jung, and N. S. Goo, "Electroactive Shape-Memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes", *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 412 (2005).
 37. O. H. Meng, J. L. Hu, and S. Mondal, "Thermal Sensitive Shape Recovery and Mass Transfer Properties of Polyurethane/Modified MWNT Composite Membranes Synthesized via In Situ Solution Pre-Polymerization", *J. Membrane Sci.*, **319**, 102 (2008).
 38. N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo, and J. W. Cho, "Influence of Carbon Nanotubes and Polypyrrole on the Thermal, Mechanical and Electroactive Shape-Memory Properties of Polyurethane Nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1920 (2007).