

## 형상기억플라스틱

재료의 형상기억효과는 51년 Au-Cd합금에서 처음 발견되었으나 80년대에 이르러 본격적으로 실용화되었다. 플라스틱의 형상기억거동 역시 포장용 열수축폴리에틸렌에서 오래 전부터 이용되어 왔으나 다양한 플라스틱재료에 대한 본격적인 연구와 상용화는 80년대 후반 일본의 대기업에 의해 주도되었다(표 1).

형상기억수지는 수지의 유동을 방해하는 고정점(혹은 동결점)과 온도변화에 따라 연화↔경화를 가역적으로 반복하는 가역상의 2상구조로 이루어져 있다. 따라서 수지가 형상기억능을 갖기 위해서는 적어도 시그먼트 수준에서의 상분리 구조를 갖거나 가교결합을 가져야 한다(표 2). 예로서 trans-polyisoprene(TPI)은 2중결합의 가교점이 고정점이 되고 온도변화에 따라 결정↔용해를 반복하는 결정상이 가역상이 된다. 또 스티렌-부타디엔 공중합체에서는  $T_g$ 가 높은 PS 도메인이 고정점이 되며, 결정상인 t-PB상이 가역상이 된다.

형상기억수지는 보통  $T_g$  혹은  $T_m$ 이상에서 변형가공하고, 그 변형을 냉각함으로써 형상을 고정한다. 그 후 재가열에 의해 원래의 형상으로 회복된다.

$$L \xrightarrow[T \geq T_g, T_m]{\text{고온 변형}} L + \Delta L \xrightarrow[T < T_g, T_m]{\text{냉각 고정}} L + \Delta L \xrightarrow[T \geq T_g, T_m]{\text{가열 회복}} L$$

형상기억수지의 중요한 요구물성은 냉각시의 높은 형상고정능과 재가열시의 높은 형상회복능이다. 이러한 물성들은 소재의 선택이나 구조제어에 의해 상당히 개선될 수 있음을 그림 1에서 볼 수 있다. 즉, 냉각과정에서 일어나는 형상고정은 소재의 유리상탄성계수와, 그리고 가열과정에서 일어나는 형상회복은 재료의 고무상탄성계수와 밀접한 관계가 있으므로 구조제어를 통해 이들 탄성계수를 제어함으로써 99% 이상의 형상고정능, 형상회복능을 갖는 재료를 개발할 수 있다. 예로서 폴리우레탄의 경질상에 매소겐 단위를 도입함으로써 고무상탄성율의 증가로 인한 형상회복능의 현저한 증가를 실현시킬 수 있다.

형상기억수지는 아직 시장개척단계에 있다. 그러나 기능소재로서 형상수지는 완구, 용기, 고정핀(그림 2), 포장재료, 스포츠용품, 이구경 파이프의 접속, 광기록매체, 자기기록재생장치, 자동차 부품, 의료·치열교정재, 혈관 확장, 의류, 온도감지 센서 등 다양한 용도전개가 기대되고 있으며, 미쓰비시 중공업에서는 미국에 현지법인을 설립, 마케팅에 임하고 있다.

표 1. 시판 형상기억수지의 종류

| 형상기억수지                                                              | 고정점                                                               | 연화-경화 가역상                                                                                                      | Maker                         |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| trans-polyisoprene(TPI)<br>polynorbornene<br>스티렌-부타디엔 공중합체<br>폴리우레탄 | polydiene 이중결합의 가교<br>고분자량 polymer의 얽힘<br>폴리스티렌 도메인<br>폴리우레탄의 결정상 | TPI의 결정상<br>polynorbornene의 유리 전이점( $T_g$ )<br>trans-polybutadiene의 결정상<br>polyurethane의 soft segment( $T_g$ ) | 쿠란<br>일본 제온<br>旭化成工業<br>三菱重工業 |

표 2. 형상기억수지의 종류

| 종 류  | 고정점(동결점)                                                     | 연화-경화 가역상                                |
|------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 열경화성 | 가교(금속가교 제외)                                                  |                                          |
| 열가소성 | 1) 결정부<br>2) polymer의 유리상 영역<br>3) polymer끼리의 얽힘<br>4) 금속 가교 | 1) 결정-결정 용해<br>2) polymer의 유리상 영역-고무상 영역 |

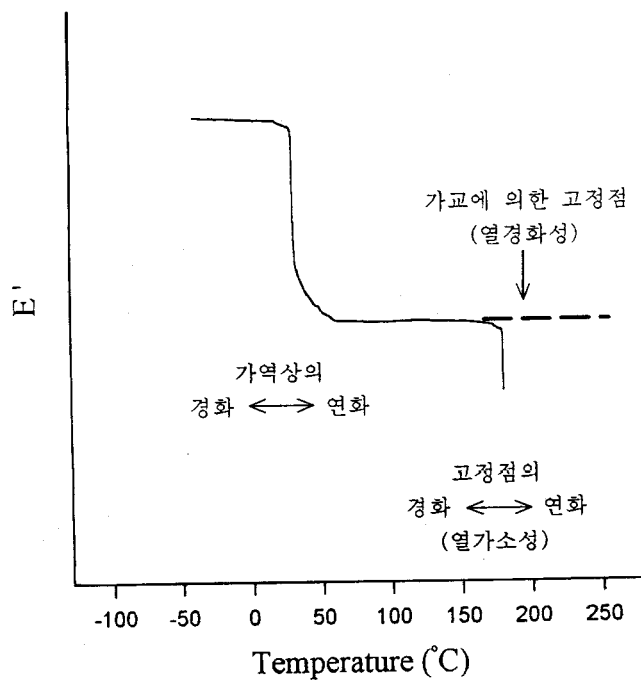


그림 1. 형상기억수지의 저장탄성률-온도 모식곡선.

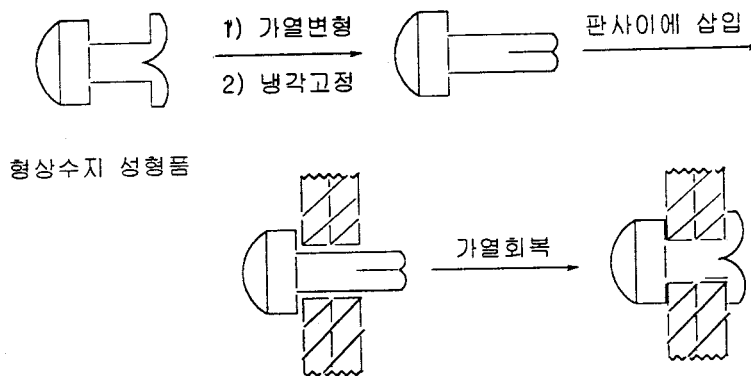


그림 2. 형상기억수지의 부착 핀 응용 예.

〈부산대학교 고분자공학과 김병규〉