

동적 결합 가교 고분자 기반 형상기억 소재 및 응용 기술 동향

Research Trends on Shape Memory Materials and Applications Based on Dynamic Covalent Polymer Networks

김동균^{1,2} | Dong-Gyun Kim

¹Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

²Advanced Materials and Chemical Engineering, KRICT School, University of Science and Technology,
217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea
E-mail: dgkim@kRICT.re.kr

1. 서론

재활용이 가능하며 물성이 우수한 고분자 소재 개발에 대한 필요성이 확대되면서, 열경화성 가교 고분자의 재활용 관련 다양한 방안이 제시되고 있다.¹ 대표적으로, 가교 결합을 갖는 열경화성 고분자 자체의 물리적/화학적 분해를 통한 회수 방법과 고분자 내 가교 결합의 동적 교환 반응을 이용하는 방법이 있다.¹ 이 중, 후자에 해당하는 동적 결합 가교 고분자(dynamic covalent polymer network)는 가역적인 공유결합을 도입한 고분자로, 가교점의 교환반응을 통해 네트워크 사슬의 토폴로지를 전환함으로써 가교 고분자의 재성형 및 재활용 공정을 가능케 한다.^{1,2}

동적 결합 가교 고분자 자체는 사실 완전히 새로운 개념의 소재는 아니다. Tobolsky 그룹은 1940년대에 이미 다이설파이드(disulfide) 결합의 동적 교환반응에 의해 가황 고무(vulcanized rubber)에서 응력완화(stress relaxation) 거동이 나타남을 확인한 바 있다.³ 이후 2,000년대에는, 널리 알려진 해리형(dissociative) 디엘스-알더(Diels-Alder) 반응 등을 활용한 자가 치유 고분자 소재 개발이 활발히 수행된 바 있으며,⁴ 지난 2011년에는 프랑스 ESPCI Paris Tech,의 Ludwik Leibler 교수 연구팀에서 에폭시 가교 고분자에 연관형(associative) 동적 에스터 교환반응(transesterification)을 도입한 비트리머(vitrimer) 소재를 개발하면서,⁵ 동적 결합 가교 고분자에 대한 연구는 점차 큰 관심을 받게 되었다. 최근에는 다양한 동적 공유 결합의 제어를 통해, 우수한 물성과 함께 효과적인 분해 및 재활용 등이 가능한 신규 소재 개발이 활발히 진행 중이다.⁶⁻⁸

그동안 자가 치유 또는 재활용이 가능한 동적 결합 가교 고분자 소재 개발에 많은 연구가 집중되었으나, 본 소재의 유변학적 거동 및 고체상 가소성(solid-state plasticity)에 대한 이해도가 점차 높아짐에 따라, 단순한 구조 재료에서 열적응 형상기억 고분자(thermadapt shape memory polymer), 재프로그래밍 가능한 액정 탄성체 등 보다 진보된 스마트 소재에 이르기까지 그 응용 분야가 확대되고 있다.^{9,10} 이들 소재는 재성형 및 재활용 등 친환경 관점의 특성 뿐만 아니라, 주위 환경에 스스로 응답하는 등 추가적인 기능성을 보유하고 있어, 최근 이슈가 되고 있는 4D 프린팅 및 소프트 로봇 등에 활용될 수 있다. 본 특집에서는 동적 결합 가교 고분자의 기본적인 개념과 함께 하나의 주요 응용 분야로서 동적 결합 기반 열적응 형상기억 고분자 소재의 작동 메커니즘 및 연구 개발 동향을 살펴보고, 이 소재의 4D 프린팅 응용 관련 최신 연구 결과 및 향후 전망을 소개하고자 한다.

Author



김동균

2008 서울대학교 화학생물공학부 (학사)
2014 서울대학교 화학생물공학부 (박사)
2014-2015 Princeton University (Post-Doc.)
2015-현재 한국화학연구원 선임연구원
2021-현재 과학기술연합대학원대학교(UST) 부교수

2. 본론

2.1 동적 결합 가교 고분자 개념 및 활용

동적 결합 가교 고분자에 활용되는 동적 공유결합은 반응 메커니즘에 따라 해리형과 연관형의 두 가지로 분류할 수 있다. 해리형 동적 공유결합은 교환반응이 일어나는 조건에서 결합이 완전히 분리되어 가교를 잃은 후, 다시 사용 조건에서 가교결합을 형성하는 특성을 가지고 있고, 연관형의 경우 공유결합 간 교환반응에서 분리와 형성이 동시에 일어남으로써 가교밀도가 유지되는 특성을 가지고 있다(그림 1).²

해리형 동적 공유결합 기반 가교 고분자의 대표적인 예는 플란과 말레이미드 작용기 사이의 디엘스-알더 반응으로, 공정온도에서 결합이 끊어지는 특성을 활용하여 멜트-블로우 방식으로 고강도 섬유 제조에 적용된 바 있다.¹¹ 또한, 라디칼 기반 교환 반응이 가능한 결합으로 다이실라이드가 있으며, 가교 고분자의 재생형이나 치유에 활용된 바 있고,¹² 이외에 친핵성 트랜스알킬레이션, 힌더드 우레아 교환 반응 등도 있다.¹³ 연관형 동적 공유결합의 대표적인 예는 트랜스에스터리피케이션, 트랜스아미네이션, 다이옥사보로레인 복분해 반응 등이 있고,¹³ 이러한 결합들이 적용된 고분자는 ‘비트리머’라는 새로운 소재로 명명되어 이에 대한 연구가 2011년도 이후 활발히 진행되고 있다.⁵ 해당 소재는 열가소성과 열경화성 수지의 장점을 모두 갖춘 고분자로, 해리형 동적 결합 가교 고분자와 구분되는 독특한 유연 특성으로 관심을 받고 있다.^{5,6,8}

동적 결합 가교 고분자 소재는 사용온도에서 가교 고분자의 우수한 물성을 보유하고 동시에 공정온도에서 재가공이 가능하다는 특징이 있다. 이를 기반으로, 치유가 가능하면서 기계적 물성이 향상된 기관 소재, 서로 다른 물성을 갖는 가교 고분자 간의 계면 접합과 가교 소재의 형상기억 특

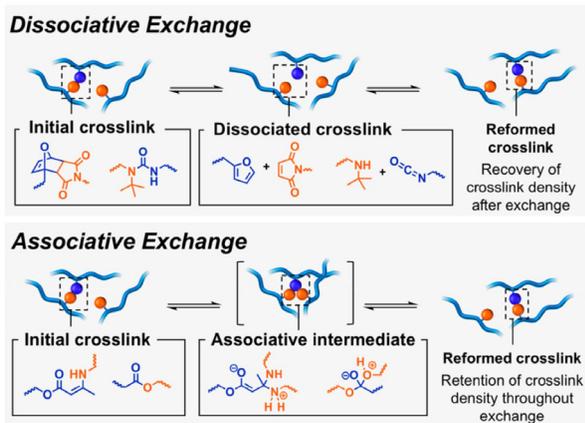


그림 1. 동적 결합 가교 고분자에 적용되는 해리형(dissociative) 및 연관형(associative) 교환 반응 메커니즘.²

성을 활용한 다중형상기억 소재, 후처리 형상가변 스캐폴드, 재활용 가능 3D 프린팅용 고분자 및 복합소재 등 다양한 응용 가능성이 제시되고 있다.^{7-9,14} 2.2절부터는 새로운 형상기억 소재로서의 동적 결합 가교 고분자의 장점 및 연구 개발 동향에 대해 보다 자세하게 다루고자 한다.

2.2 형상기억 고분자의 작동 원리

4D 프린팅, 형상변형 전자기기, 소프트 로봇 등 최근 대두되고 있는 새로운 기술들은 모두 제어된 형상변형 기능을 갖춘 자극응답성 소재가 요구되며, 이에 형상기억 고분자가 핵심 소재로서 큰 관심을 받고 있다.¹⁵⁻¹⁷ 형상기억 고분자는 초기의 고분자 형상을 기억함으로써, 적절한 외부자극을 가했을 때 변형 후 일시적으로 고정된 형상(temporarily fixed shape)으로부터 본래의 형상(permanent shape)을 다시 회복할 수 있는 고분자를 의미한다.¹⁸ 일반적으로, 형상을 변형 및 고정시킬 수 있는 특성은 유리전이 온도 또는 결정화 온도 등 전이온도 이상에서 변형이 가해진 고분자를 전이온도 이하로 낮춰주어 사슬의 움직임을 엄격히 제한함으로써 구현된다.¹⁸ 반면, 일시적으로 고정된 형상을 본래의 형상으로 회복하는 힘은 고분자의 탄성으로부터 기인한 엔트로피의 변화에서 기인한다(그림 2).¹⁸ 이때, 탄성을 부여하기 위해서는 고분자 사슬들이 안정적인 네트워크 구조로 연결되어 있어야 하기 때문에, 보통 화학적 가교 구조의 고분자가 널리 활용되고 있다.

2.3 동적 결합 기반 열적응 형상기억 고분자

일반적인 열경화성 형상기억 고분자 소재는 제조과정 중 한번 초기 형상이 고정되면 추가적인 변형이나 재가공 또는 재활용이 어렵다는 단점이 있다. 2016년 중국 Zhejiang Univ.의 Tao Xie 교수 연구팀에서 형상기억 고분자에 동적 공유 결합을 도입함으로써, 하나의 초기 형상으로 제한되는 기존 형상기억 고분자의 문제를 극복할 수 있음을 제시하였고, 이를 ‘열적응(thermadapt) 형상기억 고분자’라 명명했

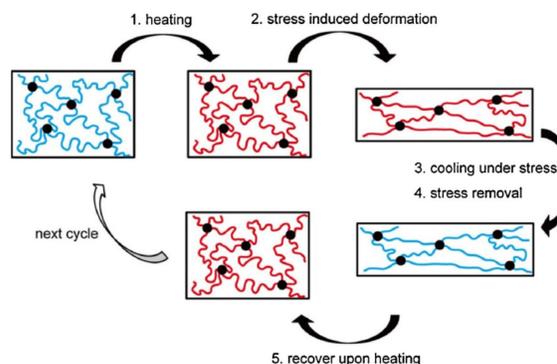


그림 2. 형상기억 고분자의 작동 원리.¹⁸

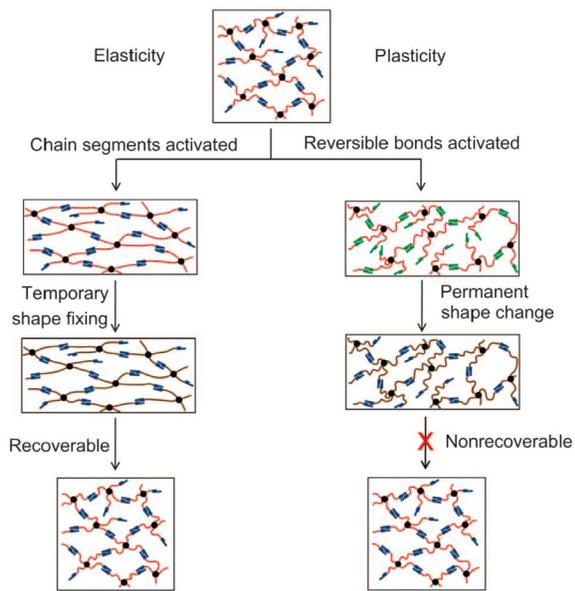


그림 3. 열적응 형상기억 고분자의 작동 원리.¹⁹

다.¹⁹ 특히, 열적응 형상기억 고분자는 형상기억-회복 전이 온도와 구별되는 보다 높은 온도로 열을 가할때, 동적 공유 결합 교환 반응으로 인해 고체상 가소성을 유도할 수 있으며, 별도의 몰드 없이도 단순한 2D 필름 형상으로부터 기하학적으로 복잡하고 재구성 가능한 3D 형상을 갖는 형상기억 소재를 제조할 수 있다는데 큰 장점을 갖고 있다(그림 3). 또한, 2016년 중국 Tsinghua Univ.의 Yan Ji 그룹에서는 다양한 전이온도를 갖는 열적응 형상기억 고분자들의 화학적 용접 어셈블리를 통해 3D 구조체를 제조하면, 국부적으로 제어되는 다중형상기억 소재를 구현할 수 있음을 보고했다.²⁰

효과적인 열적응 형상기억 고분자 소재 개발을 위해서는 기본적으로 형상기억 및 회복의 탄성 거동을 위한 전이온도와 본래의 형상을 다양한 형태로 변형시키는 가소성을 위한 동적 공유결합 교환반응 작동 온도를 뚜렷하게 구분해야 한

다.^{9,19} 이를 통해 적절한 온도 설정을 통해 소재의 탄성과 가소성을 자유롭게 제어할 수 있는 것이다. 최근까지 에스터 교환반응을 포함하여, 우레탄, 힌더드우레아, 다이설파이드 등 다양한 동적 결합 교환반응을 기반으로 신규 열적응 형상기억 고분자를 개발하는 연구가 활발히 수행되었다.⁹ 다양한 동적 공유결합을 활용하여 새로운 열적응 형상기억 고분자 소재를 합성하는 것도 중요하지만, 기본적인 탄성 및 가소성 특성 이외에도 기능성 구조재료로의 활용을 위해서는 기계적 물성의 향상 또한 요구된다. 2021년 한국화학연구원 김동균 박사 연구팀에서는 수소결합을 잘 형성하는 티오우레아 결합의 동적 공유결합 교환반응 가능성을 발견하였고, 이를 기반으로 우수한 기계적 물성을 가진 열적응 형상기억 고분자를 개발하였다(그림 4).²¹ 티오우레아의 수소결합을 활용하여 소재의 강성, 강도, 인성, 회복성 등 다면적으로 우수한 기계적 물성을 구현했을 뿐 아니라, 티오우레아 결합 자체가 고온에서 해리형 동적 교환반응을 일으킴으로써 형상기억 고분자 소재의 형상 변형, 화학적 용접 및 재가공 등이 가능함을 보고했다.

2.4 다중자극응답 열적응 형상기억 고분자

일반적인 열적응 형상기억 고분자는 온도변화를 통해 형상기억-회복의 탄성 거동과 형상 변형의 가소성 거동을 제어할 수 있다. 하지만, 열을 자극원으로 사용하면 빠르게 가열/냉각하거나 국부적으로 탄성 및 가소성을 조절할 수 없기 때문에, 보다 복잡한 3D 형상기억 구조체를 제조하고 움직임 정밀하게 제어하기가 어렵다. 따라서 열 이외에도 다양한 외부자극에 응답하여, 원격 및 공간적 제어가 모두 가능한 열적응 형상기억 고분자 소재가 연구되고 있다. 특히, 열 뿐만 아니라 빛에 반응하여 형상 변화를 유도할 수 있도록, 광열효과(photothermal effect) 유도 필러나 염료 등을 열적응 형상기억 고분자에 추가적으로 도입하는 연구가 보고된 바 있다.^{22,23} 2020년 한국화학연구원 김용석 박사

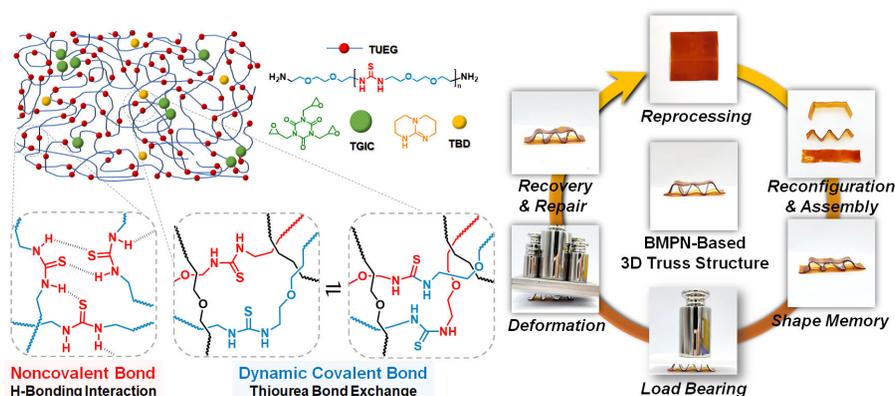


그림 4. 수소결합 및 동적공유결합 교환반응이 가능한 티오우레아 기반 열적응 형상기억 고분자 소재 및 우수한 물성.²¹

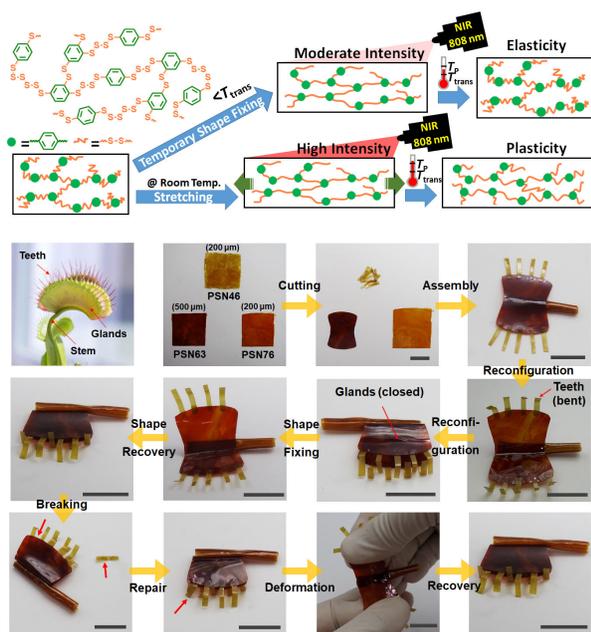


그림 5. 근적외선을 활용한 폴리(페닐렌 폴리설파이드) 가교 고분자 기반 3D 다중형상기억 구조체 제조 및 형상 제어.²⁴

연구팀은 추가적인 물질 도입 없이, 내재적으로 근적외선에 응답하여 광효과를 나타내는 열적응 형상기억 고분자를 개발하였다(그림 5).²⁴ 원소 황으로부터 다양한 황 함량의 폴리(페닐렌 폴리설파이드) 가교 고분자를 합성함으로써, 형상기억-회복 거동 뿐만 아니라 폴리설파이드 결합의 동적 교환반응을 통한 화학적 용접 및 형상 변형, 재가공이 가능했다. 또한, 페닐렌 설파이드 함량에 따라 근적외선 조사 시 상승하는 온도를 조절함으로써, 근적외선 레이저를 활용하여 복잡한 형태의 3D 다중형상기억 구조체를 제조하고 움직임의 제어를 할 수 있었다.

이외에도, 수분, pH, 화학물질에 감응하여 형상 변환을 유도할 수 있는 고분자는 센서, 약물전달용 소재 및 스마트 멤브레인 등으로 활용 가치가 높으며, 전기장 또는 자기장에 반응할 수 있는 고분자는 스마트 유연 전자 소자의 개발에 핵심적인 역할을 할 수 있을 것으로 예상된다. 이와 더불어, 향후 여러가지 외부 자극에 의해 독립적인 형상 변환을 수행할 수 있는 형상기억 고분자에 대한 연구가 진행될 것으로 여겨지며, 이를 통해 살아있는 생물체처럼 다양한 외부 환경에 다양한 방식으로 적응할 수 있는 스마트 고분자 소재를 구현할 수 있을 것이다.

2.5 4D 프린팅 응용 기술

4D 프린팅은 3D 프린팅으로 출력된 물체가 적절한 외부 자극하에서 시간에 따라 특정한 형태로 자가 변형이 가능한 기술로, 최근 형상 가변형 디바이스, 소프트 로봇, 바이오메디컬 재료 등 다양한 응용분야에서 활발히 연구가 수행되고

있다.²⁵⁻²⁷ 4D 프린팅의 핵심 요소 기술 중 하나로, 형상 기억 고분자가 큰 관심을 받고 있다. 현재 형상기억 고분자의 3D 프린팅 공정 적용 기술은 크게 두 가지로 구분할 수 있다. (1) 물리적 가교 구조를 갖는 열가소성 형상기억 고분자를 FDM(fused deposition modeling) 방식으로 3D 프린팅하는 방식과 (2) 광경화형 액체 단량체를 SLA(stereolithography) 방식으로 3D 프린팅하여 화학적 가교구조를 갖는 형상기억 고분자를 제조하는 방법이다. 안정한 형상기억 특성 부여를 위해서는 화학적 가교 결합을 도입하는 후자의 활용이 요구되나, 다량의 단량체 합성 및 공정 손실 등 단점이 존재하므로 이를 해결할 FDM 3D 프린팅에 적용가능한 신규 형상기억 고분자 소재의 개발이 요구된다.²⁸

앞 절에서 살펴본 바와 같이, 동적 결합 가교 고분자는 열가소성 및 열경화성 고분자의 장점을 두루 갖춘 독특한 구조 및 특성 덕분에 3D 프린팅 공정에 활용될 수 있을 것으로 여겨지며, 관련 연구들이 보고되고 있다. 2017년 미국 Georgia Tech.의 H. Jerry Qi 교수 연구팀에서는 완전히 가교되지 않은 형태로 흐름성을 가진 비트리머 잉크를 제조하고 고온에서 압출하는 방식으로 프린팅 후, 추가적인 열처리를 통해 3D 구조체를 형성할 수 있음을 보고하였다.²⁹ 이때, 3D 프린팅된 비트리머 구조체를 다시 에스터 교환 반응을 통해 유기용매에 용해한 후, 새로운 잉크 제조 및 프린팅에 활용함으로써, 재활용이 가능한 3D 프린팅 소재로의 응용을 제시하였다. 더 나아가, 최근 한국화학연구원 김동균 박사 연구팀은 FDM 3D 프린팅용 필라멘트 소재로 사용되고 있는 상용 폴리카프로락톤(polycaprolactone) 소재로부터 말단 가교 및 비트리머화 과정을 통해, 형상기억 특성 뿐만 아니라 3D 프린팅 가능한 유변물성을 갖춘 열적응 형상기억 고분자 소재를 합성했다(그림 6).³⁰ 이 소재는 압출 공정을 통해 손쉽게 필라멘트로 제조될 수 있고, FDM 방식의 3D 프린팅을 통해 구조체를 출력할 수 있으며, 추가적인 열처리 공정이 필요하지 않다는 장점이 있다. 또한, 3D 프린팅 구조체의 안정적인 형상기억-회복 거동 뿐만 아니라, 동적 결합 교환반응을 통한 자가 치유, 화학적 용접 어셈블리, 재성형 및 재활용이 모두 가능함을 제시했다. 상기 최신 연구 결과들은 동적 결합 가교 고분자 기반 형상기억 고분자 소재가 4D 프린팅에 효과적으로 적용될 수 있음을 보여준다.

3. 결론

본 특집에서는 동적 결합 가교 고분자 기반 형상기억 소재 및 4D 프린팅 응용 관련 기본 개념과 연구 동향을 살펴본다. 동적 결합 가교 고분자는 열경화성 고분자의 우수한 물성과 열가소성 고분자의 가공성을 모두 갖춘 소재로서, 초기에는 분해 및 재활용 가능한 구조재료로의 응용을 위해

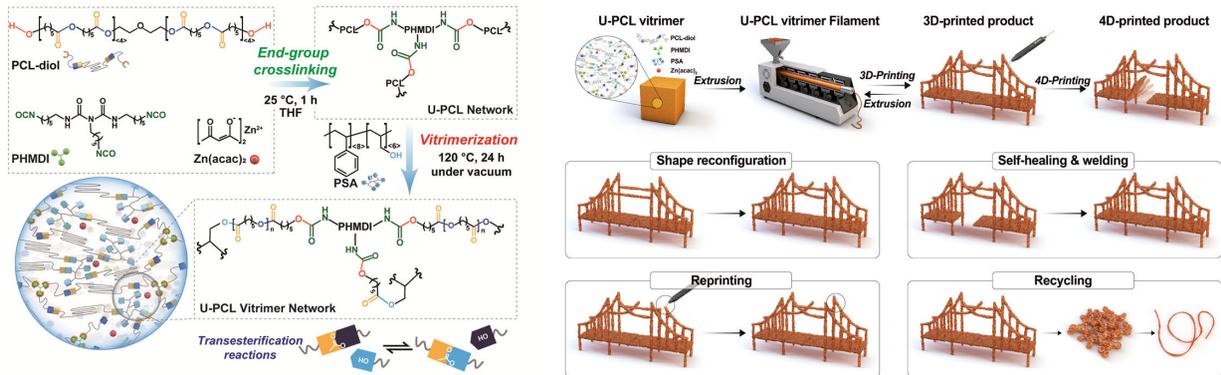


그림 6. 상용 PCL기반 다기능성 비트리머 소재 합성 및 FDM 4D 프린팅 응용 기술.³⁰

많은 관심을 받았다. 이후, 소재의 형상기억 및 고체상 가소성을 활용한 열적응 형상기억 고분자로서의 응용 연구가 활발히 수행되었고, 다양한 동적 공유 결합 및 기능성 필러 등을 도입함으로써 소재의 구조-물성 상관관계에 대한 이해도와 전반적인 물성의 향상이 이루어졌다. 유연특성이 제어된 열적응 형상기억 고분자 소재는 최근 자가 치유, 재생형 및 재활용이 가능한 다기능성 4D 프린팅용 소재로서의 응용 가능성이 제시되고 있으며, 향후 4D 프린팅 기술이 활용될 수 있는 형상 가변형 디바이스, 소프트 로봇, 바이오메디컬 등 다양한 분야에도 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. D. J. Fortman, J. P. Brutman, G. X. De Hoe, R. L. Snyder, W. R. Dichtel, and M. A. Hillmyer, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 11145 (2018).
2. G. M. Scheutz, J. J. Lessard, M. B. Sims, and B. S. Sumerlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 16181 (2019).
3. M. D. Stern and A. V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, **14**, 93 (1946).
4. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, and F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).
5. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, and L. Leibler, *Science*, **334**, 965 (2011).
6. W. Denissen, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Chem. Sci.*, **7**, 30 (2016).
7. P. Chakma and D. Konkolewicz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 9682 (2019).
8. N. J. Van Zee and Renaud Nicolaÿ, *Prog. Polym. Sci.*, **104**, 101233 (2020).
9. W. Zou, J. Dong, Y. Luo, Q. Zhao, and T. Xie, *Adv. Mater.*, **29**, 1606100 (2017).
10. Y. Wu, Y. Wei, and Y. Ji, *Polym. Chem.*, **11**, 5297 (2020).
11. K. Jin, S.-s. Kim, J. Xu, F. S. Bates, and C. J. Ellison, *ACS Macro Lett.*, **11**, 1339 (2018).
12. B. T. Michal, C. A. Jaye, E. J. Spencer, and S. J. Rowan, *ACS Macro Lett.*, **2**, 694 (2013).

13. Z. P. Zhang, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Prog. Polym. Sci.*, **80**, 39 (2018).
14. W. Post, A. Susa, R. Blaauw, K. Molenveld, and R. J. I. Knoop, *Polym. Rev.*, **60**, 359 (2020).
15. X. Kuang, D. J. Roach, J. Wu, C. M. Hamel, Z. Ding, T. Wang, M. L. Dunn, and H. J. Qi, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1805290 (2019).
16. D. Karnaushenko, T. Kang, V. K. Bandari, F. Zhu, and O. G. Schmidt, *Adv. Mater.*, **32**, 1902994 (2020).
17. J. Shintake, V. Cacucciolo, D. Florean, and H. Shea, *Adv. Mater.*, **30**, 1707035 (2018).
18. Q. Zhao, H. J. Qi, and T. Xie, *Prog. Polym. Sci.*, **49-50**, 79 (2015).
19. Q. Zhao, W. Zou, Y. Luo, and T. Xie, *Sci. Adv.*, **2**, e1501297 (2016).
20. Z. Pei, Y. Yang, Q. Chen, Y. Wei, and Yan Ji, *Adv. Mater.*, **28**, 156 (2016).
21. D. S. Lee, Y.-S. Choi, J. H. Hwang, J.-H. Lee, W. Lee, S.-k. Ahn, S. Park, J.-H. Lee, Y. S. Kim, and D.-G. Kim, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3**, 3714 (2021).
22. Y. Yang, Z. Pei, X. Zhang, L. Tao, Y. Wei, and Y. Ji, *Chem. Sci.*, **5**, 3486 (2014).
23. G. Zhao, Y. Zhou, J. Wang, Z. Wu, H. Wang, and H. Chen, *Adv. Mater.*, **31**, 1900363 (2019).
24. J. M. Lee, Y.-S. Choi, G. Y. Noh, W. Lee, Y. Yoo, D.-G. Kim, H. G. Yoon, and Y. S. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, **41**, 2000013 (2020).
25. S. Miao, N. Castro, M. Nowicki, L. Xia, H. Cui, X. Zhou, W. Zhu, S. Jun Lee, K. Sarkar, G. Vozzi, Y. Tabata, J. Fisher, and L. G. Zhang, *Mater. Today*, **20**, 577 (2017).
26. C. De Marco, S. Pané, and B. J. Nelson, *Sci. Robot.*, **3**, eaau0449 (2018).
27. X. Kuang, D. J. Roach, J. Wu, C. M. Hamel, Z. Ding, T. Wang, M. L. Dunn, and H. J. Qi, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1805290 (2019).
28. Z. Jiang, B. Diggel, M. L. Tan, J. Viktorova, C. W. Bennett, and L. A. Connal, *Adv. Sci.*, **7**, 2001379 (2020).
29. Q. Shi, K. Yu, X. Kuang, X. Mu, C. K. Dunn, M. L. Dunn, T. Wang, and H. Jerry Qi, *Mater. Horiz.*, **4**, 598 (2017).
30. J. Joe, J. Shin, Y.-S. Choi, J. H. Hwang, S. H. Kim, J. Han, B. Park, W. Lee, S. Park, Y. S. Kim, and D.-G. Kim, *Adv. Sci.*, DOI: 10.1002/advs.202103682 (2021).