



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0032726
(43) 공개일자 2017년03월23일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 77/455</i> (2006.01) <i>C08F 293/00</i> (2006.01)
 <i>C08K 3/10</i> (2006.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01)
 <i>C08L 83/10</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08G 77/455</i> (2013.01)
 <i>C08F 293/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0130469
 (22) 출원일자 2015년09월15일
 심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
 한국전기연구원
 경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)</p> <p>세종대학교산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)</p> <p>(72) 발명자
 박진희
 경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79, 106동 704호 (성주동, 유니온빌리지아파트)</p> <p>서영수
 서울특별시 노원구 노원로 214, 3동 104호(하계동, 삼익선경아파트)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인부경</p> |
|--|---|

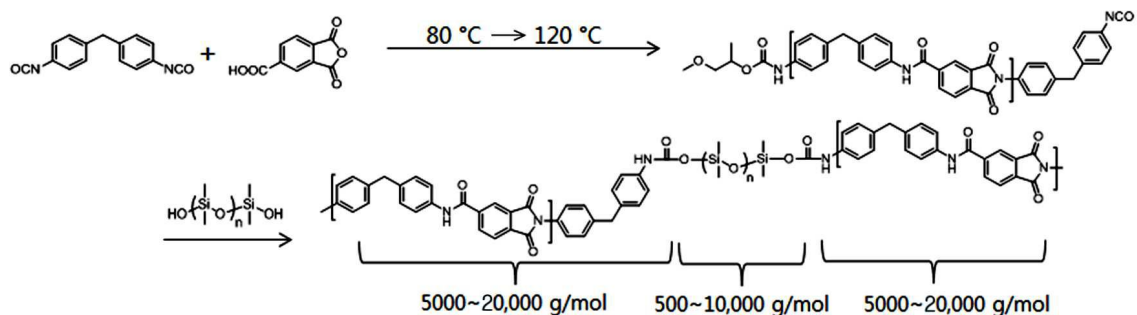
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리아미드이미드의 반응성 말단과 반응할 수 있는 폴리디메틸실록산을 이용하여 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체를 합성함 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



으로써, 고유향성, 상대적으로 낮은 온도에서의 자기융착성 및 고열전도성이 우수한 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

이러한 본 발명은, 폴리디메틸실록산의 양단에, 어느 하나 말단에 이소시아나기를 가지는 폴리아미드이미드가 중합되는 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체; 및 세라믹입자:를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재 및 이의 제조방법을 기술적 요지로 한다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/10 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08L 83/10 (2013.01)

(72) 발명자

강동필

경상남도 창원시 진해구 해원로 45, 122동 802호
(석동, 우림필유)

이대호

경상남도 창원시 성산구 원이대로883번길 11-21,
101동 308호 (가음동, 한국센트럴아파트)

정진

부산광역시 동래구 아시안드대로 234, 104동 204호
(온천동, 반도보라스카이뷰아파트)

한세원

경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79, 109동 1002호 (성주동, 유니온빌리지아파트)

하승훈

경기도 용인시 수지구 신봉2로 26, 118동 802호(신봉동, LG신봉자이1차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20131020000130

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 전력산업융합원천기술개발

연구과제명 모터코일(각형)용 나노융합 절연소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국전기연구원

연구기간 2013.12.01 ~ 2016.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

폴리디메틸실록산의 양단에, 어느 하나 말단에 이소시아기를 가지는 폴리아미드이미드가 중합되는 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체; 및

세라믹입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리디메틸실록산의 양단에는 실란올기를 포함하고,

상기 트리블록 공중합체는 상기 폴리디메틸실록산 양단의 실란올기와 상기 폴리아미드이미드의 이소시아기가 반응하여 알콕시실란 결합(alkoxysilane bond)이 형성되는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드이미드는,

분자량이 5,000~20,000g/mol인 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드이미드는,

유리전이온도가 180~220℃인 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리디메틸실록산은,

분자량이 500~10,000g/mol인 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 트리블록 공중합체 내의 폴리아미드이미드에 반응하지 않고 남은 이소시아기를 수산기, 아민기 및 티올기 중 어느 하나 이상과 반응시켜 상기 폴리아미드이미드의 말단이 캡핑되도록,

상기 트리블록 공중합체에 알코올류, 아민류 및 티올류 중 어느 하나 이상이 첨가되는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 세라믹입자는,

질화붕소(boron nitride), 알루미늄(Al_2O_3) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 세라믹입자는 상기 입자의 표면에 결합되고 말단에 방향족기 또는 아민기 또는 에폭시기를 함유하는 표면 개질제를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 세라믹입자는,

상기 입자의 표면에 결합되고 말단에 방향족기를 함유하는 제1 표면 개질제; 및

상기 입자의 표면에 결합되고 말단에 아민기 또는 에폭시기를 함유하는 제2 표면 개질제를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 표면 개질제들은 실란화합물들이고, 상기 입자의 표면에 실록산 결합에 의해 결합된 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재.

청구항 11

디이소시아네이트 화합물과 산무수물 화합물을 혼합하여 어느 하나 말단에 이소시아나기를 가지는 폴리아미드이미드를 합성하는 폴리아미드이미드 합성단계;

폴리디메틸실록산과 상기 폴리아미드이미드를 혼합하여 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체를 중합하는 공중합체 중합단계; 및

상기 트리블록 공중합체와 세라믹입자를 혼합하여 마이크로/나노 융복합소재를 제조하는 마이크로/나노 융복합소재 제조단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 폴리아미드이미드 합성단계의 폴리아미드이미드는,

분자량이 5,000~20,000g/mol인 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 폴리아미드이미드 합성단계의 폴리아미드이미드는,

유리전이온도가 180~220℃인 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 폴리이미드이미드 합성단계의 디이소시아네이트 화합물은,

4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate)), 2,4-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (2,4-Methylenebis(phenyl isocyanate)) 및 이들의 유도체 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 공중합체 중합단계에서는,

상기 폴리디메틸실록산의 양단에는 실란올기를 포함하고,

상기 트리블록 공중합체는 상기 폴리디메틸실록산 양단의 실란올기와 상기 폴리이미드이미드의 이소시아나기가 반응하여 알콕시실란 결합(alkoxysilane bond)이 형성되는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재의 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 공중합체 중합단계의 폴리디메틸실록산은,

분자량이 500~10,000g/mol인 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재의 제조방법.

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 공중합체 중합단계와 상기 마이크로/나노 융복합소재 제조단계의 사이에는,

상기 트리블록 공중합체에 알코올류, 아민류 및 티올류 중 어느 하나 이상을 첨가하여,

상기 트리블록 공중합체 내의 폴리이미드이미드에 반응하지 않고 남은 이소시아나기를 수산기, 아민기 및 티올기 중 어느 하나 이상과 반응시켜 상기 폴리이미드이미드의 말단을 캡핑하는 캡핑단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재의 제조방법.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 마이크로/나노 융복합소재 제조단계의 세라믹입자는,

질화붕소(boron nitride), 알루미늄나(Al₂O₃) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리이미드이미드의 반응성 말단과 반응할 수 있는 폴리디메틸실록산을 이용하여 폴리이미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체를 합성함으로써, 고유활성, 상대적으로 낮은 온도에서의 자기융착성 및 고열전도성이 우수한 폴리디메틸실록산-폴

[0001]

리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 모터코일의 코팅소재는 크게 구리 코일과의 밀착력을 높여주기 위한 프라이머층, 주절연층, 탑코팅층으로 나누어진다.
- [0003] 여기서 탑코팅층 소재는, 고윤활성을 가져 코일을 감을 때 코일 간의 마찰력이 낮아지므로 내마모성을 높여 모터 제작의 작업성이 좋도록 하고, 저온 bonding성을 가져 기존의 에폭시 몰딩 방식으로 코일을 고정하는 것이 아니라 winding 후 모터의 온도를 높여 코팅제 간의 자기융착(self-bonding)에 의해 코일이 고정될 수 있도록 하며, 열전도성을 높여 코일에서 발생하는 열을 빠르게 확산시켜 전체 코일의 효율을 높일 수 있도록 하는 것이 좋다.
- [0004] 특히 많이 이용되고 있는 코팅용 바니쉬로는 내열성과 절연특성이 좋은 폴리아미드이미드(PAI, polyamideimide)가 있다. 이러한 폴리아미드이미드와 관련된 특허는 다수 출원되어 있으며, 예컨대 '내열성 및 내굴곡성이 우수한 폴리아미드이미드 바니쉬(공개번호: 10-2005-0070290)'에서는 극성 용매 하에서 산무수물과 디이소시아네이트로부터 제조된 폴리아미드이미드 바니쉬에 있어서, 산무수물에 대해 4,4'-옥시디아닐린을 0.01~0.3몰로 더 포함하고, 4,4'-옥시디아닐린과 디이소시아네이트의 몰비는 산무수물에 대해 1:0.9~1:1.1로 첨가한 폴리아미드이미드 바니쉬를 제공하고자 하였다.
- [0005] 하지만 폴리아미드이미드는 극성을 가지는 아미드기와 이미드기가 반복적으로 있는 구조이므로 윤활성을 높이기 위해서는 표면에너지가 낮은 소재와 혼합하여 사용하여야 한다.
- [0006] 이때 표면에너지가 낮은 특허, 메틸기 사이의 낮은 분자 간 힘에 의해 낮은 표면에너지(~20mN/m)를 가지고 유연성이 높은 실리콘과 유기수지를 물리적으로 혼합하거나 공중합하는 경우, 소량의 실리콘을 이용하여도 실리콘 분자의 이동에 의해 굉장히 낮은 표면장력을 얻을 수 있다는 장점을 가진다.
- [0007] 더욱이, 표면장력은 중합체가 유연할수록 더 낮은 표면에너지를 가지는데, 폴리디메틸실록산(PDMS, polydimethylsiloxane)은 나선형 사슬 형태를 가지고 상대적으로 긴 Si-O(0.164nm)와 Si-C(0.190nm) 결합과 낮은 장벽을 가지는 Si-O 결합회전으로 인하여 높은 유연성을 가진다.
- [0008] 또한 폴리디메틸실록산을 표면에 코팅하였을 때 낮은 표면장력, 높은 열/산화 안정성(high thermal/oxidative stability), 자외선 저항(UV resistance), 마찰감소(reduced friction), 소수성(high water repellency(hydrophobicity)), 낮은 표면 전단 점성률(low surface shear viscosity), 우수한 윤활성(good lubrication), 부드러운 감촉(soft feel), 좋은 전기적 특성(good electrical properties), 높은 가스 투과성(high permeability to many gases) 및 낮은 독성(low toxicity) 등과 같은 특성때문에 다양한 분야에 이용되고 있다.
- [0009] 그러나, 폴리디메틸실록산은 단단함(toughness)이 부족하고 타소재와의 접착력이 낮아 단독으로 사용하기 힘들어 유기수지와 실리콘을 혼합(blending)하거나 공중합체(copolymer)를 만드는 경우, 앞서 언급한 특성, 예를 들면, 수분흡착을 줄이고 공기에 산화되는 정도를 낮출 수 있고 내열성, 내코로나성을 가지면서 단단함(toughness)을 가진 수지를 제조할 수 있다.
- [0010] 소수성(hydrophobic)인 폴리디메틸실록산과는 달리, PI, PA 및 PAI 등의 수지는 아미드(amide)와 이미드(imide)와 같은 극성 그룹을 포함하고 있다.
- [0011] 이와 같이, 서로 상반되는 물성을 가지는 두 중합체(polymer)를 물리적으로 혼합(blending)을 하게 되면 macroscopic scale에서 상분리가 일어나게 되지만, 서로 다른 표면에너지를 갖는 화학물질들을 공유결합을 통해 하나의 공중합체로 만드는 경우, 이러한 상분리를 효과적으로 줄일 수 있을 뿐만 아니라 실리콘 분자가 표면에서 쉽게 떨어져 나가지 않으므로 내구성을 효과적으로 증가시킬 수 있다.
- [0012] 이처럼 공중합체를 만드는 경우 microscopic scale에서 상분리가 일어나게 되고 공중합체를 구성하는 segment의 크기와 조성에 따라 다양한 형태(morphologies)를 얻을 수 있다.
- [0013] 특히, 1966년 pyromellitic dianhydride (PMDA)가 amine terminated siloxane dimer와 반응하여 얻어진 siloxane-imide copolymer가 합성된 이후로 amideimide-siloxane, imide-siloxane, amide-siloxane units을 수지 골격에 포함하거나 pendant group으로 포함하는 다양한 공중합체들이 다양한 방법으로 합성되어 오고 있다.

[0014] 예를 들면, dicarboxyl-terminated imide와 dicarboxyl-terminated polysiloxane을 diisocyanate coupling agent를 이용하여 (block-amide-siloxane)-(block-amide-imide) copolymer를 합성하는 방법이 소개되어있다.

[0015] 최근 폴리아미드이미드 사슬의 어느 하나 말단에 이소시아나기를 가지고 상기 사슬의 다른 하나 말단이 수산기 또는 에테르기로 캡핑(capping)된 폴리아미드이미드에, 이소시아나기를 가지는 사슬의 어느 하나 말단에 폴리디메틸실록산이 중합된 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 공중합체와 세라믹졸을 혼합하는 방법도 소개되어있으나, 바니쉬 제조용으로 폴리아미드이미드와 폴리디메틸실록산을 활용한 기술개발 연구가 더욱 요구되는 시점이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 국내 공개특허공보 제10-2005-0070290호, 2005.07.07.자 공개.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 상기한 문제점을 해소하기 위하여 발명된 것으로, 기존의 폴리아미드이미드를 코일의 탑코팅층 소재로 사용하기 위해 폴리디메틸실록산과 폴리아미드이미드의 물리적 혼합으로 인한 상분리에 따른 문제점을 해소할 뿐만 아니라, 내마모성, 강성, 성형성, 내구성 등의 열적/기계적 물성, 고온활성, 자기융착성 및 고열전도성이 향상된 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은 폴리디메틸실록산의 양단에, 어느 하나 말단에 이소시아나기를 가지는 폴리아미드이미드가 중합되는 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체; 및 세라믹입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재를 기술적 요지로 한다.

[0019] 바람직하게는, 상기 폴리디메틸실록산의 양단에는 실란올기를 포함하고, 상기 트리블록 공중합체는 상기 폴리디메틸실록산 양단의 실란올기와 상기 폴리아미드이미드의 이소시아나기가 반응하여 알콕시실란 결합(alkoxysilane bond)이 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 여기서 상기 폴리아미드이미드는, 분자량이 5,000~20,000g/mol인 것을 특징으로 한다.

[0021] 그리고 상기 폴리아미드이미드는, 유리전이온도가 180~220℃인 것을 특징으로 한다.

[0022] 이때 상기 폴리디메틸실록산은, 분자량이 500~10,000g/mol인 것을 특징으로 한다.

[0023] 특히, 상기 트리블록 공중합체 내의 폴리아미드이미드에 반응하지 않고 남은 이소시아나기를 수산기, 아민기 및 티올기 중 어느 하나 이상과 반응시켜 상기 폴리아미드이미드의 말단이 캡핑되도록, 상기 트리블록 공중합체에 알코올류, 아민류 및 티올류 중 어느 하나 이상이 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 아울러 상기 세라믹입자는, 질화붕소(boron nitride), 알루미나(Al_2O_3) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0025] 여기서 상기 세라믹입자는 상기 입자의 표면에 결합되고 말단에 방향족기 또는 아민기 또는 에폭시기를 함유하는 표면 개질제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 세라믹입자는, 상기 입자의 표면에 결합되고 말단에 방향족기를 함유하는 제1 표면 개질제; 및 상기 입자의 표면에 결합되고 말단에 아민기 또는 에폭시기를 함유하는 제2 표면 개질제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 이때 상기 표면 개질제들은 실란화합물들이고, 상기 입자의 표면에 실록산 결합에 의해 결합된 것을 특징으로 한다.

- [0029] 한편, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은 디이소시아네이트 화합물과 산무수물 화합물을 혼합하여 어느 하나 말단에 이소시아기를 가지는 폴리아미드이미드를 합성하는 폴리아미드이미드 합성단계; 폴리디메틸실록산과 상기 폴리아미드이미드를 혼합하여 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체를 중합하는 공중합체 중합단계; 및 상기 트리블록 공중합체와 세라믹입자를 혼합하여 마이크로/나노 용복합소재를 제조하는 마이크로/나노 용복합소재 제조단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 용복합소재의 제조방법을 기술적 요지로 한다.
- [0030] 바람직하게는, 상기 폴리아미드이미드 합성단계의 폴리아미드이미드는, 분자량이 5,000~20,000g/mol인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 여기서 상기 폴리아미드이미드 합성단계의 폴리아미드이미드는, 유리전이온도가 180~220℃인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 그리고 상기 폴리아미드이미드 합성단계의 디이소시아네이트 화합물은, 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate)), 2,4-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (2,4-Methylenebis(phenyl isocyanate)) 및 이들의 유도체 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0033] 특히 상기 공중합체 중합단계에서는, 상기 폴리디메틸실록산의 양단에는 실란올기를 포함하고, 상기 트리블록 공중합체는 상기 폴리디메틸실록산 양단의 실란올기와 상기 폴리아미드이미드의 이소시아기가 반응하여 알콕시실란 결합(alkoxysilane bond)이 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 이때 상기 공중합체 중합단계의 폴리디메틸실록산은, 분자량이 500~10,000g/mol인 것을 특징으로 한다.
- [0035] 아울러 상기 공중합체 중합단계와 상기 마이크로/나노 용복합소재 제조단계의 사이에는, 상기 트리블록 공중합체에 알코올류, 아민류 및 티올류 중 어느 하나 이상을 첨가하여, 상기 트리블록 공중합체 내의 폴리아미드이미드에 반응하지 않고 남은 이소시아기를 수산기, 아민기 및 티올기 중 어느 하나 이상과 반응시켜 상기 폴리아미드이미드의 말단을 캡핑하는 캡핑단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 마지막으로, 상기 마이크로/나노 용복합소재 제조단계의 세라믹입자는, 질화붕소(boron nitride), 알루미늄나(Al₂O₃) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0037] 상기 과제의 해결 수단에 의한 본 발명에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 용복합소재 및 이의 제조방법은, 극성인 아미드기와 이미드기가 반복적인 구조를 지닌 폴리아미드이미드에 폴리디메틸실록산을 첨가하여, 윤활성과 유연성을 향상시키고 이를 연결하는 화학결합에 따라 자기유착성을 보이는 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체를 합성한 후, 고열전도성의 세라믹입자를 하이브리드함으로써, 탑코팅층 소재로 활용할 수 있다는 효과가 있다.
- [0038] 이처럼 트리블록 공중합체에 세라믹입자를 첨가함으로써 폴리디메틸실록산이 지닌 단점인 낮은 기계적 강도를 보강할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 합성 scheme.
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 alkoxysilane bond/alkylsilane bond를 포함하는 공중합체.
- 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리아미드이미드 대비 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 물비율의 표.
- 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리아미드이미드와 폴리디메틸실록산의 반응시간에 따른 접착각 변화의 표.
- 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 자기유착실험도.

도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 마찰계수 및 자기융착온도의 표.

도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 마찰계수 및 자기융착온도의 표.

도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 마찰계수 및 자기융착온도의 표.

도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 일반 폴리아미드이미드와, 트리블록 공중합체를 포함하는 폴리아미드이미드 비교의 표.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재는, 어느 하나 말단에 이소시아기를 가지는 폴리아미드이미드가 폴리디메틸실록산의 양단에 중합되는 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체와, 세라믹입자를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0041] 이때 마이크로/나노 융복합소재는 나노-마이크로 복합체와 나노하이브리드소재를 포함한다.
- [0042] 바람직하게는 폴리디메틸실록산의 양단에는 실란올기($-SiOH$)를 포함하며, 트리블록 공중합체는 폴리디메틸실록산 양단의 실란올기와 폴리아미드이미드의 이소시아기가 반응하여 알콕시실란 결합(alkoxysilane bond)이 형성된다는 것이다.
- [0043] 여기서 폴리아미드이미드의 분자량을 5,000~20,000g/mol로 낮춰 유리전이온도가 180~220℃가 되도록하는 것이 바람직하다. 참고로, 폴리디메틸실록산은 분자량이 500~10,000g/mol인 것이 바람직하다.
- [0044] 그리고 트리블록 공중합체 내의 폴리아미드이미드에 반응하지 않고 남은 이소시아기를 수산기, 아민기 및 티올기 중 어느 하나 이상과 반응시켜 폴리아미드이미드의 말단이 캡핑되도록, 트리블록 공중합체에 알코올류, 아민류 및 티올류 중 어느 하나 이상을 첨가할 수 있다.
- [0045] 아울러, 세라믹입자는 질화붕소(boron nitride), 알루미늄(Al_2O_3) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 어느 하나를 선택하여 사용될 수 있다.
- [0046] 단, 본 발명의 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체는, 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체를 의미한다.
- [0048] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 전술된 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재의 특징과 아울러, 첨부한 도면을 참조하여 이를 제조하는 방법을 상세하게 설명하고자 한다.
- [0049] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 합성 scheme이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재는 폴리아미드이미드 합성단계, 공중합체 중합단계 및 마이크로/나노 융복합소재 제조단계를 통하여 제조될 수 있다.
- [0051] 먼저, 폴리아미드이미드 합성단계는 디이소시아네이트 화합물과 산무수물 화합물을 혼합하여 어느 하나 말단에 이소시아기를 가지는 폴리아미드이미드를 합성하는 단계이다.
- [0052] 즉, 폴리아미드이미드 합성단계는 디이소시아네이트 화합물과 산무수물 화합물을 일정한 양론비로 반응시켜 말단에 일정량의 이소시아($-NCO$)기를 가지는 5,000~20,000g/mol 크기(분자량)의 폴리아미드이미드를 제조하는 단계이다.
- [0053] 여기서 폴리아미드이미드는 낮은 유리전이온도(T_g) 값을 가지는 폴리아미드이미드 즉, 기존 폴리아미드이미드가 가지는 50,000~100,000g/mol의 분자량에서 5,000~20,000g/mol로 낮춰 낮은 유리전이온도 값을 가지는 폴리아미

드이미드일 수 있다.

- [0054] 이때 폴리아미드이미드의 분자량이 5,000g/mol 미만이면 일정한 강도를 유지할 수 없으며, 20,000g/mol을 초과하면 유리전이온도가 높아 자기융착 가능한 온도가 높아지게 되므로, 폴리아미드이미드의 분자량은 5,000~20,000g/mol인 것이 바람직하다.
- [0055] 아울러 폴리아미드이미드의 분자량을 5,000~20,000g/mol로 낮춰 180~220℃의 낮은 유리전이온도를 가지도록 한다. 이는 220℃ 이하의 온도에서 melting되면서 인접한 코일의 탑코팅층 소재와 융착될 수 있도록 하기 위함이다. 그리고 폴리디메틸실록산이 폴리아미드이미드와 화학적으로 결합하고 있어 폴리아미드이미드의 유연성을 높일 뿐 아니라 폴리디메틸실록산이 건조 후 표면에 노출되어 융착을 방해하는 문제를 해결하기 위함이다.
- [0056] 이 말은 180℃ 미만의 유리전이온도를 가질 경우 열안정성이 낮고, 220℃를 초과하는 온도에서는 폴리아미드이미드 자체에 변성이 일어나서 자기융착에 의미가 없으므로, 폴리아미드이미드의 유리전이온도는 180~220℃인 것이 바람직함을 뜻한다.
- [0057] 참고로, 폴리아미드이미드 합성단계의 디이소시아네이트 화합물은 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate)), 2,4-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (2,4-Methylenebis(phenyl isocyanate)) 및 이들의 유도체 중 어느 하나 이상을 선택적으로 사용할 수 있다.
- [0058] 그리고 산무수물 화합물은 TMA(Trimellitic anhydride) 및 이의 유도체들 중 어느 하나 이상을 선택적으로 사용할 수 있다.
- [0059] 부가적으로, 아미드 그룹을 많이 가지는 변성 폴리아미드이미드를 합성하기 위하여 dicarboxylic acid 화합물을 이용할 수도 있는데, 이러한 dicarboxylic acid 화합물로는 4,4-옥시비스(벤조산) (4,4-Oxybis(benzoic acid)), 아디프산(adipic acid), 이소프탈산 (isophthalic acid) 및 이들의 유도체 중 어느 하나 이상을 선택적으로 사용할 수 있다.
- [0061] 다음으로, 공중합체 중합단계는 폴리디메틸실록산과 폴리아미드이미드를 혼합하여 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체를 중합하는 단계이다.
- [0062] 말하자면, 공중합체 중합단계는 표면에너지가 낮은 폴리디메틸실록산을 이용하여 폴리아미드이미드를 개질하기 위한 단계라 할 수 있다.
- [0063] 다시 말해, 폴리아미드이미드 합성단계를 거쳐 말단에 이소시아나기를 포함하는 폴리아미드이미드에 윤활성과 유연성을 부여하기 위하여 반응성기(예를 들어, 히드록시기)를 말단에 가지는 폴리디메틸실록산으로 화학반응을 시킴으로써, 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체를 합성하게 된다.
- [0064] 이때 폴리디메틸실록산의 길이(분자량)가 500g/mol보다 작으면 자기융착성이 적고 10,000g/mol보다 길면 윤활성은 좋으나 기계적 강도가 나빠질 수 있으므로, 폴리디메틸실록산의 길이는 500~10,000g/mol인 것이 바람직하다.
- [0065] 이러한 500~10,000mol/g의 폴리디메틸실록산 양 말단에는 반응성기인 히드록시기를 가져, 폴리아미드이미드 사슬의 이소시아나기를 가지는 어느 하나 말단과 반응시킨다.
- [0066] 정리하자면, 공중합체 중합단계에서의 폴리디메틸실록산은 양단에 실란올기가 포함된 것을 사용하는데, 이처럼 폴리디메틸실록산 양단의 실란올기가 폴리아미드이미드의 이소시아나기와 반응 후 알콕시실란 결합(alkoxysilane bond)이 형성된 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체가 중합되는 것이다.
- [0067] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 alkoxysilane bond/alkylsilane bond를 포함하는 공중합체이다. 도 2-(a)는 알콕시실란 결합(alkoxysilane bond)을 포함하는 공중합체를 도시하였으며, 도 2-(b)는 알킬실란 결합(alkylsilane bond)을 포함하는 공중합체를 도시하였다.
- [0068] 도 2를 참조하면, 불안정한 것으로 알려진 alkoxysilane bond를 포함하는 공중합체의 경우에 자기융착성이 크게 나타남을 알 수 있다.
- [0069] 본 발명의 발명자가 실험해본 결과, alkylsilane bond로 폴리디메틸실록산과 폴리아미드이미드를 연결하는 것보다, alkoxysilane bond로 폴리디메틸실록산과 폴리아미드이미드를 연결하는 경우 자기융착성이 향상되는 것을

확인할 수 있었다.

- [0070] 여기서 공중합체 중합단계 이후의 트리블록 공중합체에 알코올류, 아민류 및 티올류 중 어느 하나 이상을 첨가하여, 트리블록 공중합체 내의 폴리아미드이미드에 반응하지 않고 남아있는 이소시아나기를 수산기, 아민기 및 티올기 중 어느 하나 이상과 반응되도록하여 폴리아미드이미드의 말단을 캡핑(capping)하는 캡핑단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0071] 즉, 트리블록 공중합체의 합성 이후에 폴리아미드이미드에서 반응하지 않고 남은 이소시아나기를 알코올류, 아민류 및 티올류 중 어느 하나 이상을 첨가하여 캡핑하게 된다. 이는 폴리아미드이미드 사슬의 이소시아나기가 수산기, 아민기 및 티올기 중 어느 하나 이상과의 반응으로 폴리아미드이미드 말단이 캡핑되도록, 폴리아미드이미드에 알코올류, 아민류 및 티올류 중 어느 하나 이상을 첨가함을 의미한다.
- [0072] 이때 알코올류로는 에탄올(Ethanol), 이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol), 벤질 알코올(Benzyl alcohol) 및 이들의 유도체들 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0073] 그리고 아민류로는 에틸아민(Ethyl amine), 부틸아민(Butyl amine), 벤질아민(Benzyl amine), 아닐린(Aniline) 및 이들의 유도체들 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0074] 더불어 티올류로는 에탄티올(Ethanethiol), 부탄티올(Buthanethiol), 3-메틸-1-부탄티올(3-methyl-1-butanethiol), 펜탄티올(Pentanethiol) 및 이들의 유도체들 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0075] 이에 따라, 에탄올 등으로 폴리아미드이미드 말단을 캡핑하여 이소시아나기가 남아있지 않은 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체를 합성하게 되는 것이다.
- [0076] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리아미드이미드 대비 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 몰비율의 표이다. 도 3을 참조하면, 공중합체 중합단계에서 20,000g/mol의 폴리아미드이미드에, 550g/mol, 1100g/mol, 2750g/mol의 폴리디메틸실록산을 1%, 0.5%, 0.25%로 첨가하여 반응시켰을 때, 폴리아미드이미드 대비 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 몰비율을 계산한 것임을 알 수 있다.
- [0077] 구체적으로, 폴리디메틸실록산 크기에 따라 같은 양의 폴리디메틸실록산을 넣어 주더라도 몰수가 달라 실제 존재하는 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 양이 달라진다. 따라서 크기가 큰 폴리디메틸실록산을 이용할수록 적은 몰수의 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 포함하게 된다.
- [0078] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리아미드이미드와 폴리디메틸실록산의 반응시간에 따른 접촉각 변화의 표이다. 도 4를 참조하면, 공중합체 단계에서 20,000g/mol의 폴리아미드이미드에 2750g/mol의 폴리디메틸실록산을 0.5% 넣고 반응시간에 따른 접촉각의 변화를 나타내었음을 알 수 있다.
- [0079] 즉, 반응시간이 1시간일 경우 초기 접촉각은 높으나 표면을 물리적으로 닦아내거나 톨루엔(toluene)을 이용해 세척한 경우 값이 크게 떨어진다. 하지만 반응시간이 2시간, 4시간으로 증가함에 따라 표면의 안정성이 높아져 초기 접촉각 대비 변화가 적다. 반응시간이 지남에 따라 초기 접촉각이 점차 줄어드는 이유는 폴리디메틸실록산이 폴리아미드이미드와 공중합체를 만들면서 유동성 저하에 의해 표면에 올라오는 정도가 줄어들기 때문으로 이해할 수 있다.
- [0080] 한편, 본 발명의 실험에 따르면 폴리아미드이미드 말단에 폴리디메틸실록산을 반응시켜 다이블록 공중합체(di-block copolymer)를 만드는 경우 자기융착성이 나타나지 않고, 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계와 같이 트리블록 공중합체(tri-block copolymer)를 만드는 경우 자기융착성이 향상됨을 알 수 있다.
- [0081] 이에 따른 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체로 코팅된 구리선 등을 이용한 자기융착실험에 대하여 설명하자면 다음과 같다.
- [0082] 본 발명에 의한 자기융착성은 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체로 코팅된 구리선 또는 판을 서로 맞붙이고 180~220℃ 사이의 온도에서 융착시킨 후 떼어내는 방식으로 평가하였다. 240℃의 온도조건 하에서 융착이 되는 경우 폴리아미드이미드의 물성을 저하시킬 수 있으므로 180~220℃에서 융착시키는 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [0083] 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 자기융착실험도이다.
- [0084] 도 5-(a)를 참조하면, 자기융착실험을 모식적으로 나타낸 것으로, 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블

록 공중합체를 코팅한 구리판 또는 코일을 180~260℃의 온도범위에서 일정한 힘을 가하여 자기융착실험을 진행함을 알 수 있다. 도 5-(b)를 참조하면, 자기융착실험 후 두 코일을 잡아당겼을 때 한쪽의 코일이 벗겨지면서 떨어진 결과임을 알 수 있다. 도 5-(c)를 참조하면, 자기융착실험을 위해 지그 위에 두 코일선을 1cm 겹치도록 놓고 눌러준 것을 상면에서 바라본 사진임을 알 수 있다. 도 5-(d)를 참조하면, 자기융착실험을 위해 지그 위에 두 코일선을 1cm 겹치도록 놓고 눌러준 것을 측면에서 바라본 사진임을 알 수 있다.

[0085] 도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 마찰계수 및 자기융착온도의 표이다. 도 6을 참조하면, 반응시간에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 마찰계수와 자기융착온도를 나타낸 것임을 알 수 있다.

[0086] 상세하게는, 일반 폴리아미드이미드의 마찰계수 0.237보다 마찰계수가 평균 반정도로 떨어짐을 알 수 있으며, 마찰계수는 낮아졌지만 반응시간이 증가할수록 낮은 온도에서 자기융착이 가능하다.

[0087] 더욱 상세하게는, 통상 폴리디메틸실록산은 상온에서 액체 상태이므로, 폴리디메틸실록산이 표면에 단독으로 존재하면 두 면을 붙였을 때 융착성이 없다. 이는 반응시간이 증가할수록 많은 양의 폴리디메틸실록산이 폴리아미드이미드와 공중합체를 만들고 표면에 단독으로 존재하는 폴리디메틸실록산의 양이 줄어들면서 고온에서 융착실험 이후, 상온으로 온도를 낮추어도 융착상태를 유지하게 되는 것과 같음을 의미한다.

[0088] 도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 마찰계수 및 자기융착온도의 표이다. 도 7을 참조하면, 폴리디메틸실록산 크기에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 마찰계수와 자기융착온도를 나타낸 것임을 알 수 있다.

[0089] 즉, 마찰계수는 폴리디메틸실록산의 크기가 커지면서 같은 wt%를 넣어주더라도 낮은 마찰계수를 보임을 알 수 있다.

[0090] 우선 550g/mol의 폴리디메틸실록산을 이용하는 경우 240℃까지 온도를 높여도 자기융착성이 보이지 않으나, 1100g/mol의 폴리디메틸실록산은 240℃에서 자기융착성을 보였고, 2750g/mol의 폴리디메틸실록산은 180℃에서도 자기융착성을 보여 폴리디메틸실록산의 크기가 커질수록 자기융착온도가 내려가는 것을 알 수 있다.

[0091] 이는 폴리디메틸실록산의 크기가 커질수록 공중합체의 수가 줄어들기 때문으로 판단될 수 있다.

[0092] 도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 마찰계수 및 자기융착온도의 표이다. 도 8을 참조하면, 폴리디메틸실록산 종류에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 마찰계수와 자기융착온도를 나타낸 것을 알 수 있다.

[0093] 말하자면, 수산기가 아닌 아민기를 양단에 가진 폴리디메틸실록산을 이용하여 트리블록 공중합체를 만드는 경우, 마찰계수는 0.180으로 많이 떨어지지 않는다. 반응시간을 1시간에서 4시간으로 늘이더라도 자기융착온도가 240℃ 이상이 됨을 알 수 있다.

[0094] 또한 아민기가 어느 하나의 말단에 달려 다이블록 공중합체(di-block copolymer)를 만드는 경우에도 자기융착온도가 240℃ 이상이 되어 탑코팅층 소재로 적합하지 않음을 알 수 있다.

[0096] 마지막으로, 마이크로/나노 융복합소재 제조단계는 트리블록 공중합체와 세라믹입자를 혼합하여 마이크로/나노 융복합소재를 제조하는 단계이다.

[0097] 즉, 공중합체 중합단계에서 합성한 0.25%의 폴리디메틸실록산을 포함하는 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PAI-PDMS-PAI)계 트리블록 공중합체와, 세라믹 마이크로/나노입자를 복합체화 또는 하이브리드화하여 유기 마이크로/나노 융복합소재를 제조할 수 있다. 이때 마이크로/나노 융복합소재는 나노-마이크로 복합체와 나노하이브리드소재를 포함하는 개념이다.

[0098] 여기서 세라믹 마이크로/나노입자는 열전도성을 향상시킬 수 있는 물질이 사용되며, 예를 들어 질화붕소(BN, boron nitride), 알루미나(Al_2O_3) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 어느 하나를 선택할 수 있다. 일 예로써, 질화붕소(BN)는 흑연과 유사한 결정구조를 갖는 육방정계 질화붕소(hexagonal BN)일 수 있다. 다시 말해서, 질화붕소(BN)는 육각형의 메쉬층들이 다중층으로 적층된 구조를 갖거나, 단일층으로 이루어질 수 있고, 판상형의 입자일 수 있다.

[0099] 특히, 세라믹 마이크로/나노입자로 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 마이크로/나노 융복합소재의 열전도성을

향상시킬 수 있는 다른 세라믹입자들도 사용될 수 있음은 물론이다.

- [0100] 정리하자면, 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체에 고열전도성을 가지는 질화붕소 또는 알루미늄을 넣어 마이크로/나노 융복합소재를 제조할 수 있으며, 여기서 마이크로/나노 융복합소재는 점도의 상승이 없고 표면에 필름과 같은 형태로 코팅이 가능한 상태를 일컫는다.
- [0101] 한편 세라믹입자의 표면에는 표면 개질제가 제공될 수 있다. 표면 개질제는 하나 이상일 수 있다. 즉 제1 및 제2 표면 개질제들이 제공될 수 있다. 이에 더하여, 제3 표면 개질제가 추가적으로 제공될 수 있다. 상기 표면 개질제들은 상기 질화붕소에 결합하는 헤드 그룹(head group), 말단 기능기(terminal functional group) 및 헤드 그룹과 말단 기능기를 연결하는 테일부(tail part)를 가질 수 있다. 상기 테일부는 C1 내지 C10 (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10), 구체적으로는 C1 내지 C6, 더 구체적으로는 C1 내지 C4의 알킬기일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 알킬기 중 하나 이상의 $-CH_2-$ 는 $-NH-$ 로 치환될 수도 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 상기 테일부는, 특히 말단 기능기가 알킬기일 경우에는, 생략될 수도 있다.
- [0102] 상기 표면 개질제들은 각각이 헤드 그룹으로서 실란기, 구체적으로, 1, 2 또는 3개의 치환기로 치환된 실란기를 구비하는 실란일 수 있다. 상기 실란기의 치환기(들)는 하이드록시기(hydroxyl group), 알콕시기(alkoxy group), 할로기(halo group), 또는 이들의 조합일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 표면 개질제들(S_1 , S_2 , S_3)은 각각이 헤드 그룹으로서 트리알콕시 실란기, 디알콕시 실란기, 알콕시 실란기, 디알콕시할로 실란기, 알콕시디할로 실란기, 트리할로 실란기, 디할로실란기, 할로실란기를 구비할 수 있다. 여기서 알콕시기는 메톡시기 또는 에톡시기일 수 있고, 할로기는 클로로기일 수 있다. 이러한 실란기는 상기 판상형의 질화붕소(BN)의 상하부면 보다는 측면들에서 반응 사이트들 예를 들어, 하이드록실기들(hydroxyl groups)와 반응하여 질화붕소(BN)와 결합 예를 들어, 실록산 결합에 의해 결합될 수 있다.
- [0103] 상기 각 표면 개질제는 서로 다른 말단 기능기를 가질 수 있다.
- [0104] 구체적으로, 제1 표면 개질제는 방향족기를 말단 기능기로서 구비할 수 있다. 상기 방향족기는 치환 또는 비치환될 수 있고, 페닐기(phenyl group), 아닐리닐기(aniliny group), 벤조일기(benzoyl group), 페녹시기(phenoxy group), 바이페닐기(biphenyl group), 또는 나프탈렌기(naphthalenyl group)일 수 있다. 상기 방향족기에 대한 치환기는 C1, C2, C3 또는 C4 알킬기, C1, C2, 또는 C3 알콕시기, C2, 또는 C3 알릴기, 아민기, 하이드록실기, 또는 할로젠기일 수 있다. 일 예에서, 상기 제1 표면 개질제의 방향족기는 치환 또는 비치환된 아닐리닐기(aniliny group)일 수 있고, 나아가 치환되지 않은 아닐리닐기(aniliny group)일 수 있다.
- [0105] 방향족기를 말단기능기로서 구비하는 제1 표면 개질제는 트리메톡시페닐실란 (trimethoxyphenylsilane), N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]아닐린(N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aniline), 알릴페닐디클로로실란(allylphenyldichlorosilane), 아미노페닐트리메톡시실란 (aminophenyltrimethoxysilane), t-부틸페닐디클로로실란 (t-butylphenyldichlorosilane), p-(t-부틸)페네틸트리클로로실란 (p-(t-butyl)phenethyltrichlorosilane), 3,5-디메톡시페닐트리메톡시실란 (3,5-dimethoxyphenyltriethoxysilane), 디페닐디에톡시실란 (diphenyldiethoxysilane), 디페닐디메톡시실란 (diphenyldimethoxysilane), 디페닐메틸에톡시실란 (diphenylmethylethoxysilane), 3-(p-메톡시페닐)프로필트리클로로실란 (3-(p-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane), p-메톡시페닐트리메톡시실란 (p-methoxyphenyltrimethoxysilane), 페네틸메틸디클로로실란 (phenethylmethylchlorosilane), 페네틸트리메톡시실란 (phenethyltrimethoxysilane), 3-페녹시프로필디메틸클로로실란 (3-phenoxypropyldimethylchlorosilane), 3-페녹시프로필메틸디클로로실란 (3-phenoxypropylmethylchlorosilane), 3-페녹시프로필트리클로로실란 (3-phenoxypropyltrichlorosilane), 페닐디메틸클로로실란 (phenyldimethylchlorosilane), 페닐디메틸에톡시실란 (phenyldimethylethoxysilane), 페닐에틸디클로로실란 (phenylethylchlorosilane), 페닐메틸디클로로실란 (phenylmethylchlorosilane), 1-페닐-1-(메틸디클로로실릴)부탄 (1-phenyl-1-(methyldichlorosilyl)butane), 페닐메틸디메톡시실란 (phenylmethyldimethoxysilane), 페닐메틸디에톡시실란 (phenylmethyldiethoxysilane), (3-페닐프로필)트리클로로실란 ((3-phenylpropyl)trichlorosilane), 페닐트리클로로실란 (phenyltrichlorosilane), 페닐트리메톡시실란 (phenyltriethoxysilane), 페닐트리메톡시실란 (phenyltrimethoxysilane), 트리페닐클로로실란 (triphenylchlorosilane), 트리페닐에톡시실란 (triphenylethoxysilane), (트리페닐메틸)메틸디클로로실란 ((triphenylmethyl)methyldichlorosilane), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [0106] 제2 표면 개질제는 아민기 또는 에폭시기를 말단 기능기로서 구비할 수 있다. 상기 아민기는 치환 또는 비치환

될 수 있고, 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기, 또는 디아민기일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 디아민기는 에틸렌디아민, 프로판디아민, 또는 부탄디아민일 수 있다. 아민기를 갖는 제2 표면 개질제는 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, (3-아미노프로필)트리메톡시실란, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0107] 한편, 상기 에폭시기는 에폭사이드기, 글리시딜기, 또는 글리시딜옥시기일 수 있다. 이러한 에폭시기를 말단 기능기로서 구비하는 제1 표면 개질제는, 구체적으로, 3-에폭시프로필트리메톡시실란, 3-에폭시프로필트리에톡시실란, 4-에폭시부틸트리메톡시실란, 4-에폭시부틸트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0108] 제3 표면 개질제는 알킬기를 말단 기능기로서 구비할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 이 경우, 상기 테일부는 생략될 수도 있다. 상기 알킬기는 1 내지 C10 (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10), 구체적으로는 C1 내지 C6, 더 구체적으로는 C1 내지 C4의 알킬기일 수 있다. 구체적으로, 제3 표면 개질제는 에틸트리메톡시실란 (ethyltrimethoxysilane), 메톡시트리메틸실란 (methoxytrimethylsilane), 에톡시트리메틸실란 (ethoxytrimethylsilane), 트리에틸클로로실란(triethylchlorosilane), 트리메틸클로로실란 (trimethylchlorosilane), 헵틸트리메톡시실란(heptyltrimethoxysilane), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0109] 상기 표면 개질된, 구체적으로 실란 표면 개질된 질화붕소는 제1 내지 제3 표면 개질제를 즉, 제 1 실란, 제 2 실란, 및 제 3 실란 이외의 추가적인 표면 개질제를 예를 들어, 실란들이 상기 질화붕소(BN)의 표면에 화학적으로 결합된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 표면 개질된 질화붕소는 분말상, 젤상, 또는 액상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0110] 상기 표면 개질된 질화붕소에서 방향족기를 말단 기능기로서 구비하는 적어도 한 쌍의 제1 표면 개질제들 사이에 아민기 또는 에폭시기를 말단 기능기로서 구비하는 적어도 하나의 제2 표면 개질제가 배치될 수 있다. 이에 더하여, 상기 제1 표면 개질제와 상기 제2 표면 개질제 사이에 알킬기를 말단 기능기로서 구비하는 제3 표면 개질제가 배치될 수 있다. 상기 말단 기능기들은 방향족기, 아민기 또는 에폭시기, 그리고 알킬기의 순으로 그 크기가 작아진다. 이와 같이, 크기가 상대적으로 큰 말단 기능기들을 구비하는 표면 개질제들 사이에 크기가 상대적으로 작은 말단 기능기를 구비하는 표면 개질제가 배치될 수 있다.

[0112] 질화 붕소를 다중 표면 개질제를 사용하여 표면 개질하는 방법은 다음과 같을 수 있다.

[0113] 먼저, 질화붕소 분말을 용매 내에 넣고 혼합하여 혼합액을 형성할 수 있다. 상기 혼합액에 초음파를 가할 수 있다. 이 경우, 상기 질화붕소(BN)는 더 얇은 두께를 갖도록 박리 즉, 층상분리될 수 있으며, 또한 질화붕소(BN)의 표면 특히 측면에 더 많은 반응 사이트(ex. -OH)들을 생성시킬 수 있다.

[0114] 이 후, 상기 혼합액 내에 방향족기를 함유하는 제1 실란을 첨가한 후, 여기에 초음파를 가할 수 있다. 이 과정에서, 상기 질화붕소(BN)는 더욱 박리될 수 있고 또한 더 많은 반응 사이트를 가질 수 있음과 동시에, 상기 제1 실란과 실록산 결합에 의해 결합될 수 있다. 그 결과, 상기 제1 실란에 의해 표면 개질된 질화붕소(BN)를 얻을 수 있다.

[0115] 상기 제1 실란에 의해 표면 개질된 질화붕소(BN)가 분산된 분산액 내에 아민기 또는 에폭시기를 함유하는 제2 실란을 첨가하고 초음파를 가할 수 있다. 이 과정에서도 마찬가지로, 상기 질화붕소(BN)는 더욱 박리될 수 있고 또한 더 많은 반응 사이트를 가질 수 있음과 동시에, 상기 제2 실란과 실록산 결합에 의해 결합될 수 있다. 그 결과, 상기 제1 실란 및 제2 실란에 의해 표면 개질된 질화붕소를 얻을 수 있다.

[0116] 여기에 다시 제3 실란을 넣고 같은 과정을 거치면 제1 내지 제3 실란들에 의해 표면 개질된 질화붕소를 얻을 수 있다.

[0117] 이 후, 상기 용매 내에 분산된 표면 개질된 질화붕소를 여과 및 세척하여 미반응 실란을 제거할 수 있다. 또한, 세척된 고형물을 건조하여 다중 실란에 의해 표면 개질된 질화붕소 분말을 얻을 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 실란 표면 개질된 질화붕소는 용매 상에 분산된 졸상, 젤상, 또는 액상으로 얻을 수도 있다.

[0118] 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 일반 폴리아미드이미드(I-PAI)와, 트리블록 공중합체를 포함하는 폴

리아미드이미드(PAI)를 비교한 표이다.

- [0119] 도 9를 참조하면, 일반 폴리아미드이미드와 트리블록 공중합체를 포함하는 폴리아미드이미드의 열전도도와, 일반 폴리아미드이미드와 트리블록 공중합체를 포함하는 폴리아미드이미드에 질화붕소를 20%씩 넣었을 때의 접촉각, 마찰계수 및 열전도도를 나타낼 수 있다.
- [0120] 여기서 사용한 질화붕소는 층상 분리된 50~500nm 크기로 N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylenediamine (D N)으로 표면 처리한 것과 N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-aniline (PN)으로 표면 개질된 것이다. 질화붕소는 고형분 대비 20wt% 들어가면서 열전도도가 1.8배 가량 증가함을 알 수 있다.
- [0122] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재 및 이의 제조방법과 관련된 실시예를 설명하고자 한다.

실시예 1

- [0124] 폴리아미드이미드-폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체의 제조
- [0125] 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate), 즉 MDI 300.30g(1.2mol)와 TMA 235.17g(1.224 mmol), NMP 790g을 질소가 충전된 플라스크에 넣고 200rpm으로 교반하면서 50℃로 승온한다.
- [0126] MDI와 TMA가 모두 녹으면 80℃로 승온한 후 3시간 동안 유지하고 120℃로 승온한다. 이후, 온도가 120℃에 도달하고 3시간 후 톨루엔(toluene)에 희석한 폴리디메틸실록산(PDMS) 1.06g(0.25wt%)을 넣어 중합반응(polymerization)을 4시간 동안 진행한다.
- [0127] 이후 상온으로 반응용액을 식히면서 NMP 63.9g에 희석한 에탄올(ethanol) 21.3g을 넣어준다. 여기서 에탄올(ethanol)은 남은 이소시아(-NCO)기와 반응하여 안정적인 폴리아미드이미드(PAI)로 만들어 준다.
- [0128] 이러한 반응을 통해 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PDMS-PAI)계 공중합체가 일반 폴리아미드이미드(PAI)와 균일(homogeneous)하게 섞여 있는 용액을 합성하였다.

실시예 2

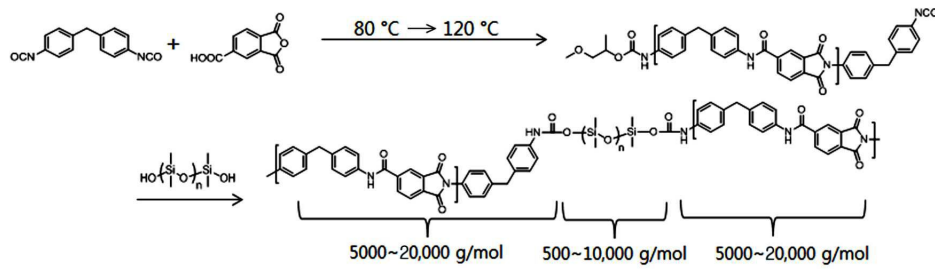
- [0129] 열전도 측정을 위한 PAI와 BN 나노하이브리드의 제조
- [0130] 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드(PDMS-PAI) 공중합체(2.304g, 34.7127wt% in NMP), 실란 개질된 BN 0.2g, NMP 0.97g을 20ml vial에 넣어 bath sonication을 30min 처리하여 혼합한다. 과정은 상온에서 진행하였다. 배합에 의한 BN은 20wt%이고 NMP 대비 전체 고형분의 농도는 28wt%이다.
- [0131] 혼합한 용액을 실리콘 몰드에 부어서 200℃ 열풍 오븐에서 20분간 건조하고 건조된 PAI/BN pellet 샘플을 테프론 몰드에 넣고 240℃에서 4시간 동안 열 경화한다. 30분 간격으로 몰드 뚜껑을 눌러 압력을 주어 잔여 용매를 제거한다.
- [0133] 이상과 같이 본 발명에 따른 폴리디메틸실록산-폴리아미드이미드계 트리블록 공중합체를 이용한 마이크로/나노 융복합소재 및 이의 제조방법은, 극성을 가지는 아미드기와 이미드기가 반복적인 구조를 지닌 폴리아미드이미드에 이소시아나기와 반응할 수 있는 반응성기 중 실란올기를 가진 폴리디메틸실록산을 첨가해 합성함으로써, 윤활성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 240℃ 이하(더욱 바람직하게는, 220℃ 이하)에서 자기융착이 가능한 트리블록 공중합체를 제조할 수 있다. 이때 추가된 세라믹 마이크로/나노입자에 의해 열전도성과 기계적 강도를 보장할 수 있다.
- [0134] 이에 따라, 고유활성을 가져 코일을 감을 때 코일 간의 마찰력이 낮아지므로 내마모성을 높여 모터 제작의 작업성이 좋아질 수 있고, 저온 bonding성을 가져 기존의 에폭시 몰딩 방식으로 코일을 고정하는 것이 아니라 winding 후 모터의 온도를 높여 코팅제 간의 자기융착에 의해 코일이 고정될 수 있으며, 열전도성이 높아 코일에서 발생하는 열을 빠르게 확산시켜 전체 코일의 효율을 높일 수 있는 세 가지 조건을 충족하는 탑코팅층 소재를 획득할 수 있다.

[0135]

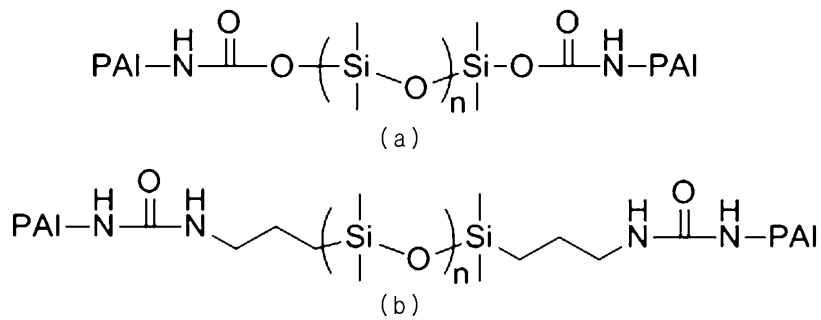
이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명에 개시된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라, 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것도 아니다. 본 발명의 보호 범위는 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



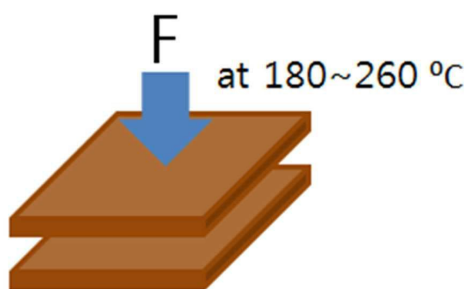
도면3

	PDMS	550	1100	2750
PAI:PDMS-PAI	1%	1.33	0.29	0.085
	0.5%	0.286	0.111	0.039
	0.25%	0.111	0.05	0.019

도면4

PAI	PDMS	반응시간	초기 접촉각	Wiping	톨루엔 세척
2만	HO-PDMS-OH (2750 Da.)	1 h	98.70	89.94	76.62
	HO-PDMS-OH (2750 Da.)	2 h	92.00	88.30	89.41
	HO-PDMS-OH (2750 Da.)	4 h	90.18	92.24	90.88

도면5



(a)



(b)



(c)



(d)

도면6

	반응시간	마찰계수	Self-Bonding Temperature	
			220 °C	240 °C
2만 PAI- 2750 PDMS	1 hr	0.127	X	X
	2 hr	0.131	X	O
	4 hr	0.105	O	O

도면7

PAI (g/mol)	PDMS (g/mol)	마찰계수	Self-Bonding Temperature		
			180 °C	220 °C	240 °C
2만	550	0.257	X	X	X
	1100	0.156	X	X	O
	2750	0.138	O	O	O

도면8

	PDMS	반응시간	마찰계수	Self-Bonding Temperature	
				220 °C	240 °C
2만 PAI	Diamine-PDMS (2600 g/mol)	1 hr		X	X
	Diamine-PDMS (2600 g/mol)	4 hr	0.180	X	X
	Monoamine-PDMS (2600 g/mol)	4 hr	0.139	X	X

도면9

	BN	접촉각	마찰계수	Thermal conductivity (W/mK)
I-PAI	X	99.87	0.138	0.33
PAI	X	68.68	0.237	0.30
I-PAI	DN - BN			0.56
I-PAI	PNDN - BN	86.16	0.100	0.63
PAI	DN - BN			0.59
PAI	PNDN - BN	79.70	0.214	0.52