

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0169865

(43) 공개일자 2022년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H05B 3/34 (2006.01) H05B 3/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H05B 3/34 (2013.01)

H05B 3/145 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0104359

(22) 출원일자 2021년08월09일

심사청구일자 2021년08월09일

(30) 우선권주장

1020210079708 2021년06월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

윤호규

서울특별시 서초구 동광로39길 71 스위스빌라 402호

임도현

서울특별시 동대문구 왕산로 86 동대문푸르지오시티 101동 611호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최훈식

전체 청구항 수 : 총 33 항

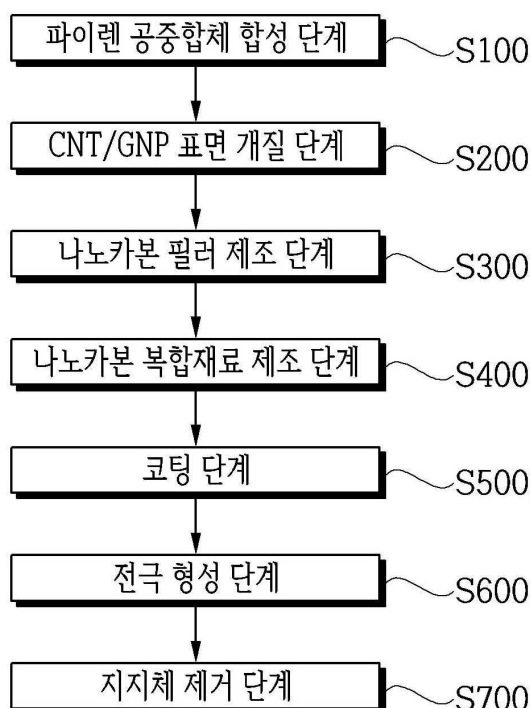
(54) 발명의 명칭 유연 면상 발열체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유연 면상 발열체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 고분자, 나노카본 필러, 경화제, 촉매를 포함하는 나노카본 복합재료로 이루어지며; 상기 고분자는 열경화성 수지인 에폭시이고, 상기 나노카본 필러는 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 포함하며, 필름 형태로 이루어지며, 상기 다중벽 탄소나노튜브

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP) 중 적어도 어느 하나 이상은 파이렌 공중합체에 의해 표면 개질 처리되는 구성을 갖는 유연 면상 발열체 및 그 제조방법을 제안한다.

본 발명에 따르면, CNT와 GNP 표면에 파이렌 공중합체가 비공유 결합되어 표면 개질되므로 입자 상호간의 응집을 억제 및 이들의 분산성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 제2의 전도성 입자와도 효과적으로 혼용될 수 있으며, 저전압에서 고온 발열 특성이 우수함은 물론 급속 고출력 발열 및 우수한 고온 안정성도 확보하여 우수한 내구성을 구현할 수 있는 유연 면상 발열체를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H05B 2203/017 (2013.01)

H05B 2214/04 (2013.01)

(72) 발명자

배성호

대구광역시 북구 연경중앙로11길 50, 106동 503호
(연경동, 연경금성백조예미지 숲속의아침)

남채윤

부산광역시 해운대구 대천로 205 벽산1차아파트
106동 802호

정대영

경기도 고양시 일산동구 탄중로 430 중산마을10단지아파트 1006동 702호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415170928
과제번호	17-CM-MA-13-MKE
부처명	국방/방위청
과제관리(전문)기관명	국방과학연구소
연구사업명	민군기술협력사업
연구과제명	저온 배터리성능 유지용 저전압 고출력 유연 면상 발열 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.22 ~ 2021.07.30

명세서

청구범위

청구항 1

고분자, 나노카본 필러, 경화제, 촉매를 포함하는 나노카본 복합재료로 이루어지며;

상기 고분자는 열경화성 수지인 에폭시이고,

상기 나노카본 필러는 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유연 면상 발열체는 필름 형태로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 유연 면상 발열체는 배터리용 히터로 사용되는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 에폭시는 bisphenol type epoxy이고,

상기 경화제는 fatty acid, succinic anhydride, glutaric anhydride, 카르복실산계 경화물 중에서 선택된 1종이며,

상기 촉매는 zinc acetate dihydrate 또는 이미다졸계 아민인 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 에폭시는 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA) epoxy인 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 나노카본 필러는,

길이가 100 내지 200 μ m이고 직경이 6 내지 15nm인 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와, 직경이 20 내지 30 μ m이고 표면적이 30 내지 60m²/g인 그래핀 나노플레이트렛(GNP)이 배합된 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 에폭시와 경화제는 1 : 0.5~1.5의 당량비로 배합되는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 나노카본 필러는,

나노카본 복합재료 총 100중량% 중에서 8~15중량%을 차지하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 촉매는 에폭시 100중량부에 대하여 1 내지 3중량부가 배합되는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 나노카본 필러는,

다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)에 대해 7~9 : 1~3의 중량비로 배합된 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)는 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 파이렌 공중합체로 이루어진 표면개질제로 표면 개질 처리한 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

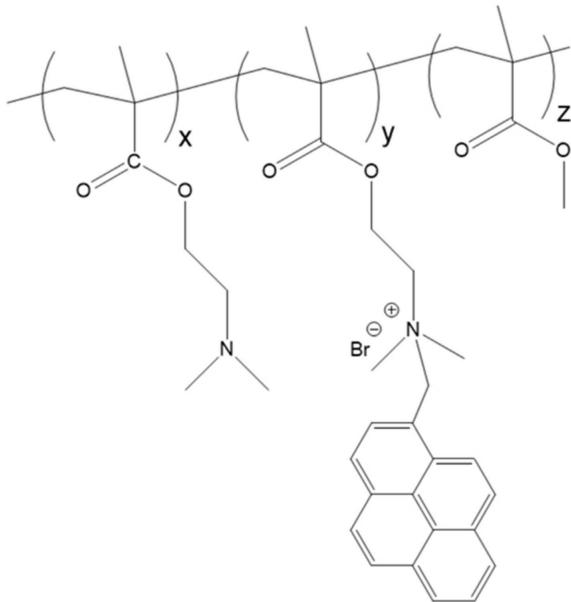
청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 파이렌 공중합체로 이루어진 표면개질제는,

아래 화학식 1의 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

(화학식 1)



청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 파이렌 공중합체와 다중벽 탄소나노튜브(CNT) 또는 그래핀 나노플레이트렛(GNP)는 1~3 : 1의 중량비로 표면 개질 처리된 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 파이렌 공중합체는 분자량이 10,000~40,000g/mol인 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 파이렌 공중합체는 $(x+y) : z = 7:9 : 1:3$ 의 비율로 합성되며, x는 y보다 작거나 같은 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체.

청구항 16

(A) 파이렌 작용기를 갖는 파이렌 공중합체를 합성하는 단계;

(B) 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 구비하되, 이들 중 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 상기 파이렌 공중합체를 혼합하여 표면 개질 처리하는 단계;

(C) 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 표면 개질 처리된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GN P)에 유기용매를 혼합하여 나노카본 필러를 제조하는 단계;

(D) 나노카본 필러에 열경화성 수지와 경화제 및 촉매를 혼합하여 나노카본 복합재료를 제조하는 단계;

(E) 나노카본 복합재료를 지지체 상에 코팅하여 필름 형태의 면상발열체를 형성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

(F) 필름 형태의 면상발열체 양단에 전극을 형성하는 단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

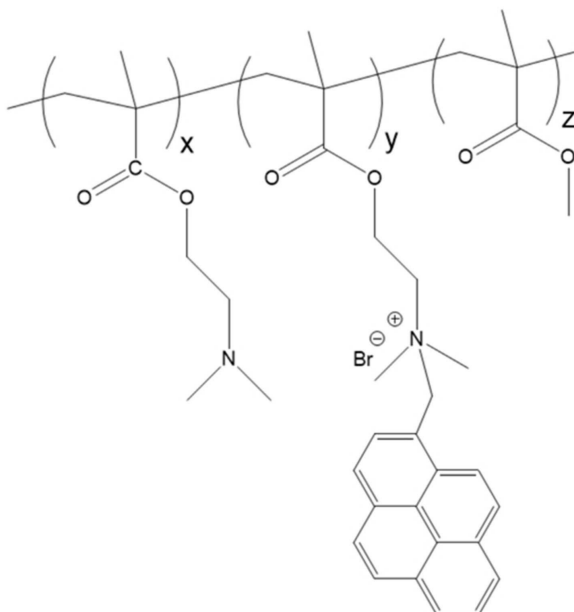
청구항 18

제 16항에 있어서,

상기 파이렌 공중합체는,

아래 화학식 1의 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

(화학식 1)



청구항 19

제 16항에 있어서,

상기 파이렌 공중합체는 분자량이 10,000~40,000g/mol인 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 20

제 18항에 있어서,

상기 파이렌 공중합체는 $(x+y) : z = 7\sim 9 : 1\sim 3$ 의 비율로 합성되며, x는 y보다 작거나 같은 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 21

제 16항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브(CNT)는 길이가 100 내지 200 μm 이고 직경이 6 내지 15nm이며,

상기 그래핀 나노플레이트렛(GNP)은 직경이 20 내지 30 μm 이고 표면적이 30 내지 60 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 22

제 16항에 있어서,

상기 지지체는,

폴리이미드(PI) 또는 테프론 소재인 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 23

제 16항에 있어서,

상기 (A)단계는,

(a) 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)를 합성하는 단계;

(b) 파이렌 기능기가 도입된 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)로 합성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 24

제 23항에 있어서,

상기 (a)단계는,

(1) 플라스크에 Chain transfer agent(CTA)와 2,2'-azobis(2-methyl-propionitrile(AINB)을 넣은 후 표면의 수분 및 이물질을 제거하기 위해 진공 하에 교반시킨 후, 유기용매를 첨가하고 250 내지 350rpm으로 다시 교반하여 완전히 녹이는 단계;

(2) 아르곤(Ar) 가스를 흘려주면서 다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(DMAEMA)를 첨가하여 교반한 후, 70 내지 90℃의 오일 베스에 넣고 12 내지 15시간 동안 반응을 진행하는 단계;

(3) 아르곤(Ar) 가스를 흘려주면서 메틸메타아크릴레이트(MMA)를 추가한 후 2 내지 3일 동안 반응을 추가로 진행하는 단계;

(4) 반응이 끝나면 아이스 베스에 넣어 반응을 정지시키고, 반응물을 유기용매에 묻힌 후 n-헥산(n-hexane)에 침전시켜 침전물을 얻는 단계;

(5) 침전물을 상온에서 1~3일 동안 진공 건조를 실시하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 25

제 24항에 있어서,

상기 (4)단계에서는,

침전물을 얻은 후, 침전물 내에서 반응에 참여하지 않은 모노머 및 불순물을 제거하기 위하여 침전물을 다시 유기용매에 푼 후 n-헥산(n-hexane)에 침전시켜 다시 침전물을 얻는 단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 26

제 24항에 있어서,

상기 (a)단계는,

다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(DMAEMA)와 메틸메타아크릴레이트(MMA)의 첨가량을 조절함으로써 합성되는 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)의 분자량을 조절하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 27

제 23항에 있어서,

상기 (b)단계는,

(1) 플라스크에 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)를 넣고 디메틸포름아마이드(DMF) 용매를 첨가한 후 교반하여 완전히 녹이는 단계;

(2) 1-(bromomethyl)pyrene을 추가한 후, 상온에서 20~30시간 동안 반응을 진행하여 반응물을 얻는 단계;

(3) 반응물로부터 디메틸포름아마이드(DMF) 용매를 제거하고, 유기용매를 첨가하여 녹인 후 헥산에 넣어 침전물을 얻는 단계;

(4) 침전물을 상온에서 1~3일 동안 진공 건조를 실시하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 28

제 16항에 있어서,

상기 (B)단계는,

(a) 바이알에 다중벽 탄소나노튜브(CNT) 또는 그래핀 나노플레이트렛(GNP)과 유기용매를 넣고 혼합하여 분산액을 만든 후, 10~30분 동안 1차 초음파 처리하는 단계;

(b) 파이렌 공중합체를 클로로포름에 녹인 후, 1차 초음파 처리된 다중벽 탄소나노튜브(CNT) 분산액 또는 그래핀 나노플레이트렛(GNP) 분산액과 혼합하고 10~30분 동안 2차 초음파 처리하는 단계;

(c) 파이렌 공중합체가 혼합된 다중벽 탄소나노튜브(CNT) 혼합물 또는 그래핀 나노플레이트렛(GNP) 혼합물에 대해 20~30시간 동안 250 내지 350rpm으로 교반하는 단계;

(d) 필터를 통해 반응하지 않은 파이렌 공중합체를 제거함으로써 파이렌 공중합체가 코팅되어 표면 개질된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 얻는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 29

제 16항에 있어서,

상기 (C)단계는,

(a) 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 표면 개질 처리된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GN

P)을 계량하여 구비하는 단계;

(b) 계량된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 유기용매와 혼합한 후, 10~30분 동안 초음파 처리하여 분산액을 만드는 단계;

(c) 분산액을 20~30시간 동안 250 내지 350rpm으로 교반하는 단계;

(d) 필터를 통해 여과하여 나노카본 필러를 얻는 단계;

(e) 나노카본 필러를 상온에서 1~3일 동안 진공 건조를 실시하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 30

제 29항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)은 7~9 : 1~3의 중량비로 계량하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 31

제 16항에 있어서,

상기 (D)단계는,

(a) 나노카본 필러를 유기용매와 혼합하되, 아이스 베스에서 30~60분 동안 초음파 처리하여 나노카본 필러 분산액을 만드는 단계;

(b) 촉매를 경화제에 첨가한 후, 120~180℃의 온도에서 4~8시간 동안 가열하여 촉매를 녹이는 단계;

(c) 촉매를 갖는 경화제와 열경화성 수지인 에폭시를 유기용매에 용해하는 단계;

(d) 나노카본 필러 분산액에 (c)단계의 결과물을 첨가하여 10~30분 동안 초음파 처리함으로써 나노카본 복합재료를 제조하는 단계;

(e) 나노카본 복합재료에 대해 상온에서 20~30시간 동안 진공 건조를 실시하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 32

제 31항에 있어서,

상기 에폭시는 bisphenol type epoxy이고,

상기 경화제는 fatty acid, succinic anhydride, glutaric anhydride, 카르복실산계 경화물 중에서 선택된 1종이며,

상기 촉매는 zinc acetate dihydrate 또는 이미다졸계 아민인 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

청구항 33

제 31항에 있어서,

상기 에폭시와 경화제는 1 : 0.5~1.5의 당량비로 배합되고,

상기 촉매는 에폭시 100중량부에 대하여 1 내지 3중량부가 배합되며,

상기 나노카본 복합재료 총 100중량% 중에서 나노카본 필러는 8~15중량%를 차지하는 것을 특징으로 하는 유연 면상 발열체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 유연 면상 발열체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 비트리머 에폭시를 적용하여 유

[0001]

연성을 부여한 유연 면상 발열체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 배터리용 히터로서 적용될 수 있는 발열 소재는 저전압 구동, 고온 발열 특성, 급속 고출력 발열 성능, 유연성 등을 확보해야 하는데, 기존의 발열 소재로는 상술한 특성들을 달성하기가 매우 어렵다.
- [0003] 또한, 250℃의 고온에서 작동해야 하기 때문에 고온 안정성도 필요할 뿐만 아니라, 85℃/85RH%의 가혹 조건에서도 내구성을 담보하여야 한다.
- [0004] 이를 위해서는 에폭시와 같은 가교 구조의 열경화성 수지에 나노 카본이나 금속과 같은 발열 소재를 충전하는 것이 적절하다 할 수 있고 연구개발이 수행되고 있지만, 에폭시 수지는 재료적 특성상 매우 취성이 강하고 요철 부위와 같은 부분에 적용하기 어려운 단점을 가지고 있다.
- [0005] 이에 따라, 배터리용 히터로서 적용하기 위한 발열 소재 및 이를 면상 발열체에 접목하기 위해서는 유연성이 좋고 고내열성이 있는 고분자 소재를 선택하고, 나노 카본 충전제를 효과적으로 분산하여 면 전체에 일정하게 발열시켜야 하는 기술이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2205081호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-2073670호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 비트리머(vitrimer) 에폭시를 적용하여 유연성을 부여한 유연 면상 발열체 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0008] 본 발명은 우수한 분산성을 확보하기 위해 표면 개질 처리된 탄소나노튜브(Carbon nano tube, 이하 'CNT'라 한다.)와 그래핀 나노플레이트렛(Graphene nano platelet, 이하 'GNP'라 한다.)로 입자 상호간의 응집을 억제하여 저전압에서 고온 발열 특성이 우수한 물론 급속 고출력 발열 및 우수한 고온 안정성도 확보하여 우수한 내구성을 구현할 수 있도록 한 유연 면상 발열체 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0009] 본 발명은 CNT와 GNP가 고르게 분산되어 있고 접착력이 강하며, 취성이 강한 통상의 에폭시 수지가 아닌 유연한 에폭시 수지를 가지며, CNT와 GNP의 표면 개질을 활용함으로써 CNT와 GNP의 혼성 나노카본의 분산을 극대화하고 높은 전기전도도를 통해 면상 발열 특성을 발휘할 수 있도록 한 유연 면상 발열체 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0010] 본 발명은 배터리용 히터로서 적합한 특성을 발휘하는 유연 면상 발열체 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유연 면상 발열체는, 고분자, 나노카본 필러, 경화제, 촉매를 포함하는 나노카본 복합재료로 이루어지며; 상기 고분자는 열경화성 수지인 에폭시이고, 상기 나노카본 필러는 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 여기에서, 상기 유연 면상 발열체는 필름 형태로 이루어질 수 있다.
- [0013] 여기에서, 상기 유연 면상 발열체는 배터리용 히터로 사용될 수 있다.
- [0014] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유연 면상 발열체 제조방법은, (A) 파이렌 작용기를 갖는 파이렌 공중합체를 합성하는 단계; (B) 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 구비하되, 이들 중 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 상기 파이렌 공중합체를 혼합하여 표면 개질 처리하는 단계; (C) 적어

도 어느 하나 또는 둘 다에 표면 개질 처리된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)에 유기 용매를 혼합하여 나노카본 필러를 제조하는 단계; (D) 나노카본 필러에 열경화성 수지와 경화제 및 촉매를 혼합하여 나노카본 복합재료를 제조하는 단계; (E) 나노카본 복합재료를 지지체 상에 코팅하여 필름 형태의 면상발열체를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 여기에서, (F) 필름 형태의 면상발열체 양단에 전극을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0016] 이하에서 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유연 면상 발열체 및 그 제조방법에 대하여 더욱 다양한 실시예들을 기재함과 더불어 이를 구체적으로 설명하기로 한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 비트리머 에폭시를 적용하여 뛰어난 유연성을 확보한 유연 면상 발열체를 제공할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따르면, CNT와 GNP 표면에 파이렌 공중합체가 비공유 결합되어 표면 개질되므로 입자 상호간의 응집을 억제 및 이들의 분산성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 제2의 전도성 입자와도 효과적으로 혼용될 수 있으며, 저전압에서 고온 발열 특성이 우수함은 물론 급속 고출력 발열 및 우수한 고온 안정성도 확보하여 우수한 내구성을 구현할 수 있는 유연 면상 발열체를 제공할 수 있다.

[0019] 본 발명에 따르면, CNT와 GNP가 고르게 분산되어 있고 접착력이 강하며, 취성이 강한 통상의 에폭시 수지가 아닌 유연한 에폭시 수지를 접목하므로 나노 카본 함량이 다량으로 포함되어도 뛰어난 유연성을 확보할 수 있는 유연 면상 발열체를 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따르면, 면상 전체에 걸쳐 일정한 발열을 구현할 수 있으며, 배터리용 히터로서 유효한 기능 및 특성을 발휘하는 유연 면상 발열체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 있어 표면개질제로 사용되는 파이렌 공중합체를 나타낸 화학 구조식이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유연 면상 발열체를 나타낸 예시도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 유연 면상 발열체 제조방법을 나타낸 공정 순서도이다.

도 4는 본 발명에 따른 유연 면상 발열체에 있어 CNT와 GNP의 함량에 따른 인장강도(tensile strength)를 나타낸 특성 평가 데이터이다.

도 5는 본 발명에 따른 유연 면상 발열체에 있어 CNT와 GNP의 함량에 따른 응력 변형율(stress-strain)을 나타낸 특성 평가 데이터이다.

도 6 내지 도 8은 본 발명에 따른 유연 면상 발열체에 있어 전압에 따른 시간-발열온도를 나타낸 특성 평가 데이터이다.

도 9는 본 발명에 따른 유연 면상 발열체에 있어 전기전도도 측정값을 나타낸 특성 평가 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명에 대해 첨부한 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 설명하면 다음과 같으며, 이와 같은 상세한 설명을 통해서 본 발명의 목적과 구성 및 그에 따른 특징들을 보다 잘 이해할 수 있게 될 것이다.

[0023] 본 발명의 실시예에 따른 유연 면상 발열체는 고분자, 나노카본 필러, 경화제, 촉매로 이루어지는 나노카본 복합재료를 포함하는 구성으로 이루어진다.

[0024] 이에 더하여, 사용되는 재료들의 효과적인 분산 처리 등을 위해 유기용매를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 유연 면상 발열체는 도 2에 나타난 바와 같이, 지지체 상에 코팅되어 형성되는 구성일 수 있다.

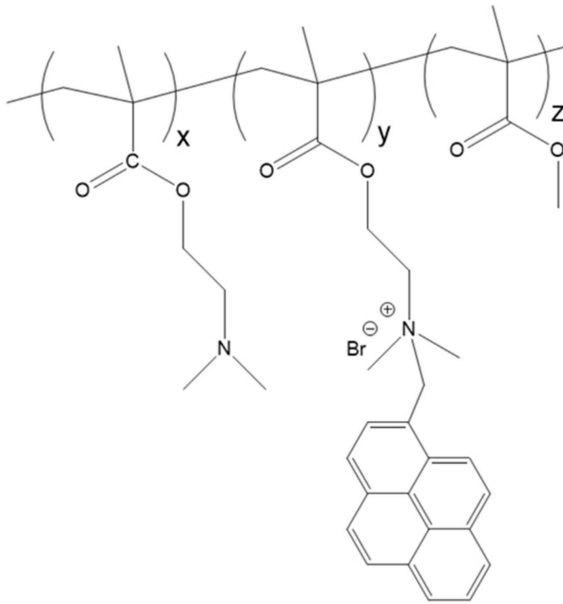
[0026] 상기 유연 면상 발열체는 상기와 같이 코팅에 의해 필름 형태로 이루어지며, 상기 지지체는 제거될 수 있다.

[0027] 상기 지지체는 폴리이미드(PI) 또는 테프론 소재로 된 필름을 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 지지체는 코팅에 의해 필름 형태로 이루어지는 유연 면상 발열체와의 분리에 따른 용이성과 더불어 내열성이 우수한 폴리이미드 필름을 적용함이 더욱 바람직하다 할 수 있다.

- [0029] 상기 유연 면상 발열체에는 양단에 전극이 형성될 수 있다. 상기 전극은 유연 면상 발열체에 전압을 걸어주기 위해 형성되는 것으로서 (+) 전극과 (-) 전극으로 형성될 수 있다.
- [0030] 이때, 상기 전극은 은(Ag) 나노와이어나 은(Ag) 페이스트, ITO(산화인듐주석), ZnO(산화아연), SnO₂(산화주석)과 같은 산화물 전극, 탄소나노튜브, 그래핀과 같은 비산화물 전극 중에서 선택된 어느 하나로 형성될 수 있으며, 특별히 이에 한정되지 않고 도전성을 갖는 기타 다양한 전극재료가 적용될 수 있다 할 것이다.
- [0031] 상기 고분자는 열경화성 수지인 에폭시를 사용한다.
- [0032] 이때, 상기 에폭시는 bisphenol type epoxy가 바람직하고, 상세하게는 dylpether of bisphenol A(DGEBA) epoxy를 활용함이 더욱 바람직하다.
- [0033] 상기 경화제는 fatty acid, succinic anhydride, glutaric anhydride, 카르복실산계 경화물 중에서 선택된 1종일 수 있다.
- [0034] 상기 촉매는 zinc acetate dihydrate 또는 이미다졸계 아민을 사용한다.
- [0035] 여기에서, 상기 경화제와 촉매는 유연성을 부여하기 위해 사용된다.
- [0036] 상기 유기용매는 전도성 입자인 나노카본 등을 분산시키기 위해 사용하는 것으로서, 클로로포름, 아세톤, 톨루엔, 메틸피롤리돈(NMP), 이소프로필알콜(IPA), 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF) 중에서 적어도 하나 이상이 선택 사용될 수 있다.
- [0037] 상기 나노카본 필러는 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀(GNP)을 사용할 수 있는데, 상세하게는 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 배합하여 사용함이 더욱 바람직하다 할 수 있다.
- [0038] 이때, 상기 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)에 대해서는 7~9 : 1~3의 중량비로 배합하여 사용함이 바람직하다.
- [0039] 더욱 상세하게, 상기 다중벽 탄소나노튜브(CNT)는 길이가 100 내지 200 μ m이고 직경이 6 내지 15nm인 것을 적용하고, 상기 그래핀 나노플레이트렛(GNP)은 직경이 20 내지 30 μ m이고 표면적이 30 내지 60m²/g인 것을 적용함이 바람직하다.
- [0040] 여기에서, 상기 에폭시와 경화제는 1 : 0.5~1.5의 당량비로 배합하고, 상기 촉매는 에폭시 100중량부에 대하여 1 내지 3중량부를 배합함이 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기 나노카본 필러는 나노카본 복합재료 총 100중량% 중에서 8~15중량%를 차지하도록 배합함이 바람직하다.
- [0042] 본 발명에서는 이와 같은 성분 및 배합 등을 통해 혼합 바인더의 내열성을 높임으로써, 200℃ 이상의 고온으로 발열시키는 경우에도 물질의 저항 변화나 도막의 파손이 없는 장점을 제공할 수 있다.
- [0043] 여기에서, 상기 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)은 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 파이렌 공중합체로 이루어진 표면개질제로 표면 개질 처리함이 바람직하다.
- [0044] 상기 파이렌 공중합체로 이루어진 표면개질제는 도 1에 나타낸 바와 같이, 아래 화학식 1의 구조로 이루어질 수 있다.

[0045] (화학식 1)



[0046]

[0047] 여기에서, 상기 파이렌 공중합체에 있어서는 블록공중합체로서 A그룹과 B그룹 및 C그룹이 상호간에 결합되어 있고, 파이렌이 B그룹 상에 결합되어 네트워크를 형성하는 구성을 갖는다.

[0048] 이때, 상기 파이렌 공중합체에 있어서는 $(x+y) : z = 7\sim 9 : 1\sim 3$ 의 비율로 합성함이 바람직하며, x는 y보다 작거나 같은 조성일 수 있다.

[0049] 여기에서, 상기 화학식 1의 구조를 갖는 파이렌 공중합체는 10,000~40,000g/mol의 분자량을 갖도록 함이 바람직하다.

[0050] 여기에서, 표면 개질 처리에 있어서는 상기 파이렌 공중합체와 다중벽 탄소나노튜브(CNT) 또는 그래핀 나노플레이트렛(GNP)에 대해 1~3 : 1의 중량비로 접촉하여 표면 개질 처리함이 바람직하다.

[0051] 여기에서, 배합비율이 1 : 1 미만일 때는 표면 개질 효과가 낮아서 분산성이 결여되므로 특성 및 성능이 떨어지며, 3 : 1을 초과할 경우에는 파이렌 공중합체가 오히려 불순물로 작용하여 기계적 특성 등 성능을 낮출 수 있다.

[0052] 이와 같이, 상기 파이렌 공중합체를 사용한 표면 개질을 활용함으로써 CNT와 GNP가 배합된 나노카본 필러의 분산을 극대화하면서 높은 전기전도도를 유도할 수 있으며, 이를 통해 면상 발열 특성을 향상시킬 수 있다.

[0053] 상기와 같은 나노카본 복합재료를 포함하는 구성을 갖는 본 발명에 따른 유연 면상 발열체는 일 예로서, 저전압에서 고온 발열 특성이 우수함은 물론 급속 고출력 발열 및 우수한 고온 안정성도 확보하여 우수한 내구성을 구현할 수 있으므로 배터리용 히터로 사용될 수 있다.

[0054] 한편, 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 유연 면상 발열체 제조방법에 대해 설명하기로 한다.

[0055] 본 발명의 실시예에 따른 유연 면상 발열체 제조방법은 도 3에 나타난 바와 같이, 파이렌 공중합체 합성단계(S100), CNT/GNP 표면 개질단계(S200), 나노카본 필러 제조단계(S300), 나노카본 복합재료 제조단계(S400), 코팅단계(S500), 전극 형성단계(S600)를 포함하는 구성으로 이루어질 수 있다.

[0056] 또한, 상기 코팅단계(S500)에 있어 기재로 사용되는 지지체를 제거하는 지지체 제거단계(S700)를 포함할 수 있다.

[0057] 상기 파이렌 공중합체 합성단계(S100)는 파이렌 작용기를 갖는 파이렌 공중합체를 합성하는 단계이다.

[0058] 상기 파이렌 공중합체 합성단계(S100)는 크게 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)를 합성하는 단계, 및 파이렌 기능기가 도입된 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)로 합성하는 단계로 실시할 수 있다.

[0059] 상세하게, 상기 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-

PDMAEMA)를 합성하는 단계는 이하에서 제시하는 공정을 순차적으로 진행할 수 있다.

- [0060] (1) 플라스크에 Chain transfer agent(CTA)와 2,2'-azobis(2-methyl-propionitrile(AINB)을 넣은 후 표면의 수분 및 이물질을 제거하기 위해 진공 하에 교반시킨 후, 유기용매를 첨가하고 250 내지 350rpm으로 다시 교반하여 완전히 녹인다.
- [0061] (2) 아르곤(Ar) 가스를 흘려주면서 다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(DMAEMA)를 첨가하여 교반한 후, 70 내지 90℃의 오일 베스에 넣고 12 내지 15시간 동안 반응을 진행한다.
- [0062] (3) 아르곤(Ar) 가스를 흘려주면서 메틸메타아크릴레이트(MMA)를 추가한 후 2 내지 3일 동안 반응을 추가로 진행한다.
- [0063] (4) 반응이 끝나면 아이스 베스에 넣어 반응을 정지시키고, 반응물을 유기용매에 묻힌 후 n-헥산(n-hexane)에 침전시켜 침전물을 얻는다.
- [0064] 여기서, 상기 침전물을 얻은 후, 침전물 내에서 반응에 참여하지 않은 모노머 및 불순물을 제거하기 위하여 침전물을 다시 유기용매에 묻힌 후 n-헥산(n-hexane)에 침전시켜 다시 침전물을 얻는 과정을 더 진행할 수 있으며, 이를 3회 반복할 수 있다.
- [0065] (5) 침전물을 상온에서 1~3일 동안 진공 건조를 실시한다.
- [0066] 이와 같은 공정을 순차적으로 수행함으로써 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)를 합성하는 단계에서는 상기 다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(DMAEMA)와 상기 메틸메타아크릴레이트(MMA)의 첨가량을 조절함으로써 합성되는 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)의 분자량을 조절할 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 파이렌 기능기가 도입된 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)로 합성하는 단계는 이하에서 제시하는 공정을 순차적으로 진행할 수 있다.
- [0068] (1) 플라스크에 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)를 넣고 디메틸포름아마이드(DMF) 용매를 첨가한 후 교반하여 완전히 녹인다.
- [0069] (2) 1-(bromomethyl)pyrene을 추가한 후, 상온에서 20~30시간 동안 반응을 진행하여 반응물을 얻는다.
- [0070] (3) 반응물로부터 디메틸포름아마이드(DMF) 용매를 제거하고, 유기용매를 첨가하여 녹인 후 헥산에 넣어 침전물을 얻는다.
- [0071] (4) 침전물에 대해 상온에서 1~3일 동안 진공 건조를 실시한다.
- [0072] 즉, 상술한 공정을 통해 표면개질제로 사용하기 위한 파이렌 공중합체를 합성할 수 있으며, 상기 파이렌 공중합체는 10,000~40,000g/mol 범위의 분자량을 갖도록 합성할 수 있다.
- [0073] 부연하여, 상기 파이렌 공중합체는 도 1에 나타난 바와 같은 화학식 구조를 갖도록 합성할 수 있다.
- [0074] 여기서, 상기 파이렌 공중합체에 있어서는 도 1에서 보여주는 바와 같이, 블록공중합체로서 A그룹과 B그룹 및 C그룹이 상호간에 결합되어 있고, 파이렌이 B그룹 상에 결합되어 네트워크를 형성하는 구성을 갖는다.
- [0075] 이때, 상기 파이렌 공중합체에 있어서는 $(x+y) : z = 7\sim 9 : 1\sim 3$ 의 비율로 합성함이 바람직하며, x는 y보다 작거나 같은 조성일 수 있다.
- [0076] 상기 CNT/GMP 표면 개질단계(S200)는 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 구비하되, 이들 중 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 상기 파이렌 공중합체를 혼합하여 표면 개질 처리하는 단계이다.
- [0077] 상세하게, 상기 CNT/GMP 표면 개질단계(S200)는 이하에서 제시하는 공정을 순차적으로 진행할 수 있다.
- [0078] (a) 바이알에 다중벽 탄소나노튜브(CNT) 또는 그래핀 나노플레이트렛(GNP)과 유기용매를 넣고 혼합하여 분산액을 만든 후, 10~30분 동안 1차 초음파 처리한다.
- [0079] 상기 다중벽 탄소나노튜브(CNT)는 길이가 100 내지 200 μm 이고 직경이 6 내지 15nm인 것을 사용할 수 있고, 상기 그래핀 나노플레이트렛(GNP)은 직경이 20 내지 30 μm 이고 표면적이 30 내지 60m²/g인 것을 사용할 수 있다.
- [0080] (b) 파이렌 공중합체를 유기용매에 녹인 후, 1차 초음파 처리된 다중벽 탄소나노튜브(CNT) 분산액 또는 그래핀

나노플레이트렛(GNP) 분산액과 혼합하고 10~30분 동안 2차 초음파 처리한다.

- [0081] (c) 파이렌 공중합체가 혼합된 다중벽 탄소나노튜브(CNT) 혼합물 또는 그래핀 나노플레이트렛(GNP) 혼합물에 대해 20~30시간 동안 250 내지 350rpm으로 교반한다.
- [0082] (d) 필터를 통해 반응하지 않은 파이렌 공중합체를 제거함으로써 파이렌 공중합체가 코팅되어 표면 개질된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 얻는다.
- [0083] 이때, 상기 (d)의 공정은 3회에 걸쳐 반복 진행할 수 있다.
- [0084] 상기 필터로는 마이크로 테프론 필터 등을 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 나노카본 필터 제조단계(S300)는 상술한 CNT/GMP 표면 개질단계(S200)를 통해 얻어진 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 표면 개질 처리된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)에 유기용매를 혼합하여 나노카본 필터를 제조하는 단계이다.
- [0086] 상세하게, 상기 나노카본 필터 제조단계(S300)는 이하에서 제시하는 공정을 순차적으로 진행할 수 있다.
- [0087] (a) 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 표면 개질 처리된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 계량하여 구비한다.
- [0088] 상기 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)은 7~9 : 1~3의 중량비로 계량함이 바람직하다.
- [0089] (b) 계량된 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 유기용매와 혼합한 후, 10~30분 동안 초음파 처리하여 분산액을 만든다.
- [0090] 상기 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)에 있어서는 적어도 어느 하나 또는 둘 다에 표면 개질 처리가 이루어진 것일 수 있다.
- [0091] (c) 분산액을 20~30시간 동안 250 내지 350rpm으로 교반 처리한다.
- [0092] (d) 필터를 통해 여과하여 나노카본 필터를 얻는다.
- [0093] 상기 필터로는 마이크로 테프론 필터 등을 사용할 수 있다.
- [0094] (e) 이렇게 얻어진 나노카본 필터에 대해 상온에서 1~3일 동안 진공 건조를 실시한다.
- [0095] 상기 나노카본 복합재료 제조단계(S400)는 상술한 나노카본 필터 제조단계(S300)를 통해 제조된 나노카본 필터에 열경화성 수지와 경화제 및 촉매를 혼합하여 나노카본 복합재료를 제조하는 단계이다.
- [0096] 상세하게, 상기 나노카본 복합재료 제조단계(S400)는 이하에서 제시하는 공정을 순차적으로 진행할 수 있다.
- [0097] (a) 나노카본 필터를 유기용매와 혼합하되, 아이스 베스에서 30~60분 동안 초음파 처리하여 나노카본 필터 분산액을 만든다.
- [0098] (b) 촉매를 경화제에 첨가한 후, 120~180℃의 온도에서 4~8시간 동안 가열하여 촉매를 녹인다.
- [0099] 상기 경화제는 fatty acid, succinic anhydride, glutaric anhydride, 카르복실산계 경화물 중에서 선택된 1종일 수 있다.
- [0100] 상기 촉매로는 zinc acetate dihydrate 또는 이미다졸계 아민을 사용할 수 있다.
- [0101] (c) 촉매를 갖는 경화제와 열경화성 수지인 에폭시를 유기용매에 용해한다.
- [0102] 상기 에폭시는 bisphenol type epoxy가 바람직한데, 상세하게는 dylpether of bisphenol A(DGEBA) epoxy를 사용할 수 있다.
- [0103] 상기 에폭시와 경화제는 1 : 0.5~1.5의 당량비로 배합함이 바람직하며, 상기 촉매는 에폭시 100중량부에 대하여 1 내지 3중량부로 배합되는 조성일 수 있다.
- [0104] (d) 나노카본 필터 분산액에 (c)단계의 결과물을 첨가하여 10~30분 동안 초음파 처리함으로써 나노카본 복합재료를 제조한다.
- [0105] (e) 나노카본 복합재료에 대해 상온에서 20~30시간 동안 진공 건조를 실시한다.
- [0106] 이렇게 제조된 결과물을 금형 등에 붓고 210℃에서 1시간 동안 경화시킨 다음 230℃에서 3시간 동안 후경화를

수행하는 후공정을 실시할 수 있다.

- [0107] 여기에서, 상기 나노카본 필러는 나노카본 복합재료 총 100중량% 중에서 8~15중량%를 차지하도록 배합할 수 있다.
- [0108] 또한, 상기 파이렌 공중합체 합성단계(S100), CNT/GMP 표면 개질단계(S200), 나노카본 필러 제조단계(S300), 나노카본 복합재료 제조단계(S400)의 각 단계를 수행함에 있어 사용되는 유기용매는 원료간 분산성을 높이기 위해 사용되는 것으로서, 클로로포름, 아세톤, 톨루엔, 메틸피롤리돈(NMP), 이소프로필알콜(IPA), 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF) 중에서 적어도 하나가 이상이 선택 사용될 수 있다.
- [0109] 상기 코팅단계(S500)는 상술한 나노카본 복합재료 제조단계(S400)를 통해 제조된 나노카본 복합재료를 지지체에 코팅하여 필름 형태의 면상발열체를 형성하는 단계이다.
- [0110] 상기 지지체는 폴리이미드(PI) 또는 테프론을 사용할 수 있다.
- [0111] 상기 전극 형성단계(S600)는 필름 형태의 면상발열체 양단에 전압을 걸어주기 위한 전극을 형성하는 단계이다.
- [0112] 상기 전극은 (+) 전극과 (-) 전극으로 형성될 수 있다.
- [0113] 이때, 상기 전극은 은(Ag) 나노와이어나 은(Ag) 페이스트, ITO(산화인듐주석), ZnO(산화아연), SnO₂(산화주석)과 같은 산화물 전극, 탄소나노튜브, 그래핀과 같은 비산화물 전극 중에서 선택된 어느 하나로 형성될 수 있으며, 특별히 이에 한정되지 않고 도전성을 갖는 기타 다양한 전극재료가 적용될 수 있다 할 것이다.
- [0114] 상기 지지체 제거단계(S700)는 기재로 사용된 지지체를 제거하여 필름 형태의 면상발열체와 분리하는 단계이다.
- [0115] 즉, 이와 같은 상술한 공정을 통해 유연 면상 발열체를 제조할 수 있으며, 특히 배터리용 히터로 적합한 기능성을 발휘하는 유연 면상 발열체를 제공할 수 있다.
- [0116] 이하, 본 발명에 따른 유연 면상 발열체를 제조하기 위한 보다 구체적인 실시예들을 기재하여 설명하기로 한다.
- [0117] **[실시예 1]**
- [0118] **파이렌 공중합체의 합성**
- [0119] 파이렌 공중합체의 합성을 위한 하기 블록공중합체는 리빙라디칼 중합법중 하나인 RAFT 중합법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0120] (1) 15000g/mol의 분자량을 가지는 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)의 합성
- [0121] 500mL 플라스크에 CTA(4g, 0.01097mol), AINB(0.27g, 0.00165mol)을 넣은 후 표면의 수분 및 이물질을 제거하기 위해 30분간 진공 하에 교반시킨 후 109.7mL의 톨루엔을 넣고 300rpm으로 상온에서 교반하여 완전히 녹인다. 그 후 아르곤(Ar) 가스를 흘려주면서 다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(DMAEMA)(60.35g, 0.38mol)을 넣는다. 10분간 교반한 뒤 준비된 80℃ 오일 베스에 넣고 14시간 동안 반응을 진행한다. 그 다음으로 메틸메타아크릴레이트(MMA)(164.74g, 1.6455mol)를 아르곤(Ar) 가스를 흘려주면서 넣은 후 72시간 동안 반응을 추가로 진행한다. 반응이 끝나고 나면 아이스 베스에 넣어 반응을 정지시킨 후 반응물을 테트로하이드로퓨란(THF)에 묻힌 후 n-헥산(n-hexane)에 한 방울씩 침전시켜 하얀색 침전물을 얻는다. 반응에 참여하지 않은 모노머 및 불순물을 제거하기 위하여 하얀색 침전물을 다시 테트로하이드로퓨란(THF)에 묻혀 n-헥산에 침전시키고 이 과정을 3번 반복한다. 그 후 얻은 하얀색의 침전물을 상온에서 2일 동안 진공 건조를 실시한다.
- [0122] (2) 25000g/mol의 분자량을 가지는 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)의 합성
- [0123] 상기 (1)공정과 같은 과정을 거치며, 모노머인 DMAEMA의 양을 (99.03g, 0.63mol), 메틸메타아크릴레이트(MMA)의 양을 (274.32g, 2.74mol) 만큼 넣는다.
- [0124] (3) 35000g/mol의 분자량을 가지는 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체(PMMA-b-PDMAEMA)의 합성
- [0125] 상기 (1)공정과 같은 과정을 거치며, 모노머인 다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(DMAEMA)의 양을 (135.19g, 0.86mol), 메틸메타아크릴레이트(MMA)의 양을 (383.46g, 3.83mol) 만큼 넣는다.

- [0126] (4) 파이렌 기능기가 도입된 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(PMMA-b-PDMAEMA) 블록공중합체의 합성
- [0127] 100mL의 플라스크에 PMMA-b-PDMAEMA(0.5g) 블록공중합체를 넣고 디메틸포름아마이드(DMF)를 9.6mL 넣어 30분간 완전히 녹을 때까지 교반한다. 1-(bromomethyl)pyrene(0.16g, 0.056mM)를 넣고 상온에서 24시간 동안 반응을 진행한다. 디메틸포름아마이드(DMF) 용매를 제거한 후 30mL 테트로하이드로퓨란(THF)로 결과물을 녹인 후 200mL의 헥산에 넣어 침전물을 얻는다. 결과물은 상온에서 진공 건조를 2일 동안 진행한다.
- [0128] 즉, 파이렌 공중합체는 상술한 공정을 통해 도 1에서 보여주는 화학 구조식을 갖는 형태로 합성하여 제조할 수 있으며, 10,000~40,000g/mol의 분자량을 갖는 파이렌 공중합체를 합성해낼 수 있다.
- [0129] **[실시예 2]**
- [0130] **탄소나노튜브(CNT) 및 그래핀 나노플레이트렛(GNP) 표면 개질**
- [0131] (1) 파이렌 공중합체가 코팅된 탄소나노튜브(CNT) 제조
- [0132] 100 mL의 바이알에 10mg의 탄소나노튜브(CNT)를 90mL의 클로로포름(chloroform)에 넣고 10분간 초음파 처리한다. 10mg의 파이렌 공중합체를 10mL의 클로로포름에 녹이고, 초음파 처리한 탄소나노튜브(CNT) 분산액과 섞은 후 초음파 처리를 30분간 진행한다. 이후 24시간 동안 300rpm으로 교반을 진행한다. 교반 진행 후 0.2 마이크로미터의 테프론 필터를 통해 반응하지 않은 블록공중합체를 제거하고 이 과정을 3번 진행하여 파이렌 기능을 가지는 블록공중합체가 코팅된 표면개질된 탄소나노튜브(CNT)를 얻는다.
- [0133] (2) 파이렌 공중합체가 코팅된 그래핀 나노플레이트렛(GNP) 제조
- [0134] (1)과 동일한 공정으로 얻을 수 있으며, 이때 탄소나노튜브(CNT) 대신 그래핀 나노플레이트렛(GNP)으로 대체한다.
- [0135] **[실시예 3]**
- [0136] **나노카본 필터 제조**
- [0137] 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)을 중량비(80:20, 60:40, 40:60, 20:80)에 따라 유기용매인 클로로포름에 넣고 30분간 초음파 처리한 후 24시간 동안 300rpm으로 교반한다. 마이크로미터의 테프론 필터를 통해 여과하여 혼성 나노카본 필터를 얻는다. 이렇게 얻어진 나노카본 필터는 상온에서 3일 동안 진공 건조를 진행한다.
- [0138] **[실시예 4]**
- [0139] **나노카본 복합재료 제조**
- [0140] CNT/GNP 혼성 나노카본 필터를 0.05mg/ml의 비율로 클로로포름에 넣고, 아이스 베스에서 50분 동안 초음파 처리한다. 먼저 촉매인 Zn acetate dihydrate(0.0787g)을 경화제인 fatty acid(6.1424g)에 첨가해 150℃에서 6시간 동안 가열하여 촉매를 녹인다. 경화제 및 DGEBA 에폭시를 클로로포름에 용해한 후 초음파 처리한 나노카본 필터 분산액에 첨가 후 10분 동안 추가로 초음파 처리한다.
- [0141] 이때, 경화제와 DGEBA 에폭시는 1:1의 당량비로 첨가하였으며, 분산 공정이 끝난 혼합물 페이스트는 경화 전에 진공 오븐에서 24시간 동안 상온 용매 건조과정을 거친 후 얻어진 결과물을 210℃에서 1시간 동안 경화시킨 다음 230℃에서 3시간 동안 후경화를 실시하였다.
- [0142] **[실시예 5] 면상발열체의 특성 평가**
- [0143] 실시예 4에서 만든 페이스트를 폴리이미드(PI) 필름에 붓고, 바코팅을 하여 면상발열체를 만든다. 이렇게 만든 면상발열체를 오븐을 이용하여 210℃에서 1시간 경화시킨 후 230℃에서 3시간동안 후경화를 실시한다. 이렇게 만들어진 면상발열체를 도 2에서 보여주는 바와 같이 가로 2.5cm, 세로 2.5cm, 두께 0.2mm(PI 필름 두께 제외)로 제단한다. 상기에서 제작된 면상발열체의 양단에 실버페이스트로 전극을 형성하고, 전압을 인가하여 열화상 카메라를 이용해 발열 특성을 평가하였다.
- [0144] 이때, 전압 인가는 DC전원공급장치(DC power supply, KEITHLEY 2260B-30-72 720W)를 사용하였고, 열화상카메라는 FLIR-T62101를 사용하였다.
- [0145] 하기 표 1은 실시예 3에 따른 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트렛(GNP)의 배합비를 80:20으로 하여 실

시에 4에 따른 나노카본 복합재료를 제조하고, 이를 사용하여 면상발열체를 제조한 후, 전압 인가에 따른 30초와 60초 후의 표면 발열 온도를 나타낸 데이터를 표로 정리한 것이다.

[0146] 또한, 도 6은 4V의 전압 인가에 따른 시간-발열온도를 나타낸 그래프이고, 도 7은 5V의 전압 인가에 따른 시간-발열온도를 나타낸 그래프이며, 도 8은 6V의 전압 인가에 따른 시간-발열온도를 나타낸 그래프이다.

[0147] 하기 표 1과 도 6 내지 도 8에 기재된 F-CNT/F-GNP는 CNT와 GNP 모두에 파이렌 공중합체로 표면 개질한 나노카본 필러를 사용함을 의미하고, F-CNT/P-GNP는 CNT만 파이렌 공중합체로 표면 개질한 나노카본 필러를 사용함을 의미한다.

[0148] 그리고, P-CNT/P-GNP는 본 발명에 따른 비교군으로서, CNT와 GNP 모두에 파이렌 공중합체를 활용한 표면 개질을 수행하지 않은 나노카본 필러를 사용함을 의미한다.

[0149] 이는 이하에서의 설명에서도 모두 동일하게 적용된다.

표 1

특성	나노카본 필러	인가 전압(V)					
		4V		5V		6V	
		30초	60초	30초	60초	30초	60초
표면온도 (℃)	P-CNT/P-GNP 80:20	68	88	113	147	161	180
	F-CNT/P-GNP 80:20	118	137	178	206	210	245
	F-CNT/F-GNP 80:20	128	144	195	218	222	258

[0151] 표 1과 도 6 내지 도 8에서는 인가되는 전압이 높아질수록 표면 발열온도가 증가함을 보여주고 있는데, F-CNT/F-GNP의 조건에서 6V 전압 인가시 60초 후에 258℃까지 발열이 나타남을 확인하였고, F-CNT/P-GNP의 조건에서도 6V 전압 인가시 60초 후에 245℃까지 발열이 나타남을 확인하였으며, 이에 반하여 비교군에서는 전체적으로 발열이 떨어진 상태임을 나타내고 있다.

[0152] 또한, F-CNT/F-GNP와 F-CNT/P-GNP의 조건에서는 비교군에 비해 발열되는 승온속도가 30초 안에 고온으로 급속 발열됨을 나타내고 있으며, 특히 6V의 전압 인가시 30초 정도만에 200℃ 이상의 고온으로 급속발열이 이루어짐을 나타내고 있다.

[0153] 즉, 본 발명에서는 파이렌 공중합체의 활용을 통한 CNT와 GNP 측 표면 개질을 통해 CNT 및 GNP의 분산성을 향상 시킴과 더불어 나노카본 필러의 삼차원 구조에 의해 예폭시 수지와 나노카본 필러 간의 계면간 접촉이 증가시킬 수 있음을 의미하고, 이는 전력을 효과적으로 열로 변환시킬 수 있음을 보여주고 있다.

[0154] 도 4는 본 발명에 있어 CNT와 GNP의 함량에 따른 인장강도(tensile strength)를 나타낸 그래프이고, 도 5는 본 발명에 있어 CNT와 GNP의 함량에 따른 응력 변형률(stress-strain)을 나타낸 그래프이다.

[0155] 도 4 및 도 5를 통해서는 CNT의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하고 연신율은 감소함을 확인할 수 있는데, 이러한 인장 특성 또한 파이렌 공중합체를 통한 표면개질을 통해 나노카본 복합재료 내 나노카본 필러의 분산성이 향상되었음을 나타낸다 할 수 있다.

[0156] F-CNT/P-GNP와 F-CNT/F-GNP에서는 나노카본 복합재료에 있어 나노카본 필러 측 80:20의 비율에서 다른 비율에 비해 가장 높은 값인 5.65Mpa와 5.91 Mpa의 인장 강도를 나타내고 있고, 가장 낮은 연신율 값인 20.7과 20.1을 나타내고 있다.

[0157] 이는 파이렌 공중합체를 활용함과 더불어 나노카본 필러가 갖는 삼차원 구조에 의해 나노카본 복합재료의 하중 전달 능력이 크게 향상되는 것에 기인한다 할 수 있다.

[0158] 도 9는 본 발명에 있어 CNT와 GNP의 함량에 따른 전기전도도를 측정한 값을 나타낸 데이터이다.

[0159] 이와 같은 전기전도도는 유전체 분석기(Dielectric analyzer, GmbHCONTECT40)를 통해 측정하였고, 지름 40mm, 두께 0.5mm의 원형 샘플을 만든 후 양면에 전극을 형성하기 위해 실버 페이스트를 바른 후 측정하였다.

[0160] 여기에서도, 파이렌 공중합체를 활용한 조건에서 비활용 조건에 비해 전기전도도가 향상됨을 나타내고 있다.

[0161] F-CNT/P-GNP 조건과 F-CNT/F-GNP 조건의 나노카본 복합재료에 있어, 특히 CNT와 GNP를 80:20으로 배합한 비율에서 각각 3.69×10^1 (S/cm)와 4.84×10^1 (S/cm)의 가장 높은 전기전도도를 나타내고 있으며, 우수한 전기전도도

를 가짐을 확인할 수 있다.

[0162] 하기 표 2는 실시예 1에 따른 공중합체의 분자량과 CNT 함량에 따른 면저항 및 인장 특성을 나타낸 것이다.

[0163] 15000, 25000, 35000g/mol의 공중합체를 통해 표면 개질을 실시한 CNT에 대해 각각 15k-F-CNT, 25k-F-CNT, 35k-F-CNT로 나타낸다.

표 2

특성	CNT 함량(wt%)	CNT	15k-F-CNT	25k-F-CNT	35k-F-CNT
면저항 (Ohm/sq.)	0.5	383	289	315	348
	1	217	98.9	118	132
	3	108	52.8	64.2	76.2
	5	13.2	5.9	6.8	7.6
	10	7.8	1.89	3.1	4.9
인장강도 (Mpa)	0.5	1.67	1.76	1.77	1.82
	1	1.95	2.08	2.13	2.32
	3	2.26	2.52	2.65	2.78
	5	2.94	3.42	3.51	3.67
	10	3.52	3.89	4.07	4.25
연신율	0.5	64.8	60.5	59	60.3
	1	52	49.4	50.1	49.6
	3	45.9	42.5	43.1	42.8
	5	40	36.2	35.3	35.7
	10	29.7	26	25.8	26.4

[0165] (1) 면 저항 특성 : 나노카본 복합재료는 CNT의 함량이 증가할수록 낮은 면저항을 나타내는데, 공중합체의 적용 시 나노카본 복합재료 내의 CNT의 분산성을 향상시키기 때문에 더 낮은 면저항을 가짐을 나타내고 있다.

[0166] 10wt%의 나노카본 복합재료에 있어서는 CNT 적용시 7.8 Ohm/sq., 15k-F-CNT 적용시 1.89 Ohm/sq., 25k-F-CNT 적용시 3.1 Ohm/sq., 35k-F-CNT 적용시 4.9 Ohm/sq.의 면저항을 나타내고 있다.

[0167] 15,000g/mol의 공중합체를 통해 CNT의 표면 개질을 진행했을 때 가장 낮은 면저항 값을 나타내고 있는데, 이러한 공중합체는 고분자 즉, 절연체이기 때문에 분자량이 커질수록 CNT 표면에 코팅되는 두께가 두꺼워지게 되고 그에 따라 에폭시 내에 나노카본 필러간의 거리가 멀어져 전자의 이동에 방해가 되므로 낮은 분자량을 가진 15,000g/mol의 공중합체를 적용시 가장 낮은 면저항 값을 나타내고 있다.

[0168] (2) 인장 특성 : CNT의 함량이 증가할수록 인장 강도는 증가하는 반면 연신율은 감소함을 나타내고 있다.

[0169] 인장 특성 또한 공중합체를 통한 CNT의 표면 개질을 통해 나노카본 복합재료 내 CNT의 분산성 향상을 기대할 수 있고, 표 2의 결과로 확인할 수 있다.

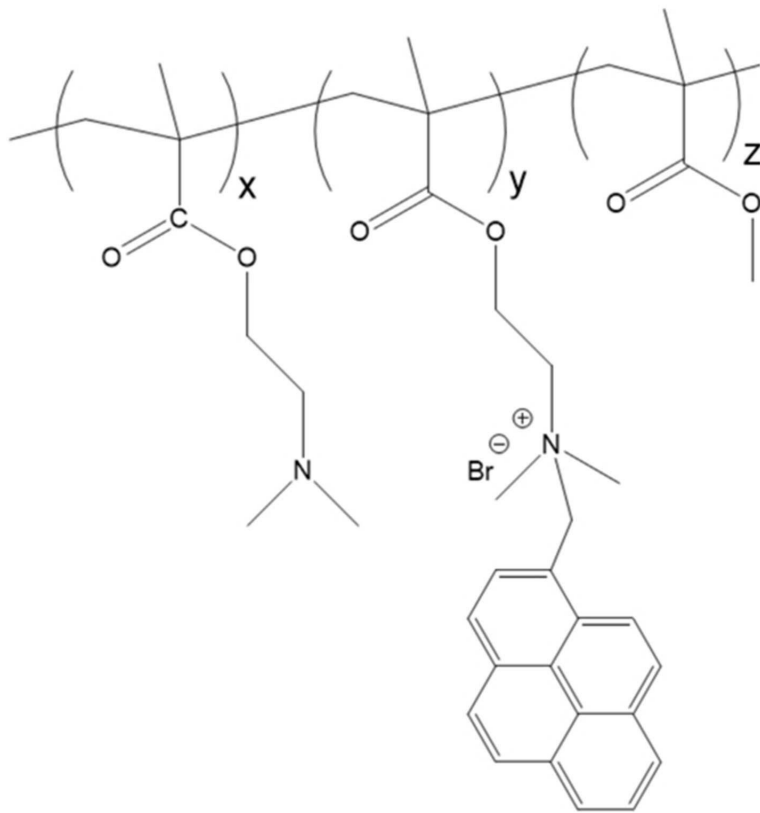
[0170] 나노카본 복합재료에 있어 10wt% 함량의 CNT 적용시 인장강도 3.52Mpa 및 연신율 29.7를 나타내고, 15k-F-CNT 적용시 인장강도 3.89Mpa 및 26를 나타내고, 25k-F-CNT 적용시 인장강도 4.07Mpa 및 연신율 25.8을 나타내며, 35k-F-CNT 적용시 인장강도 4.25Mpa 및 연신율 26.4를 나타내고 있는 것으로서, 35,000g/mol의 공중합체 적용시 가장 높은 인장강도와 낮은 연신율을 나타내고 있다.

[0171] 이에, 파이렌 공중합체의 분자량 조절에 따라서도 면상발열체 측 특성에 영향을 줄 수 있고 특성을 제어할 수 있음을 확인할 수 있다.

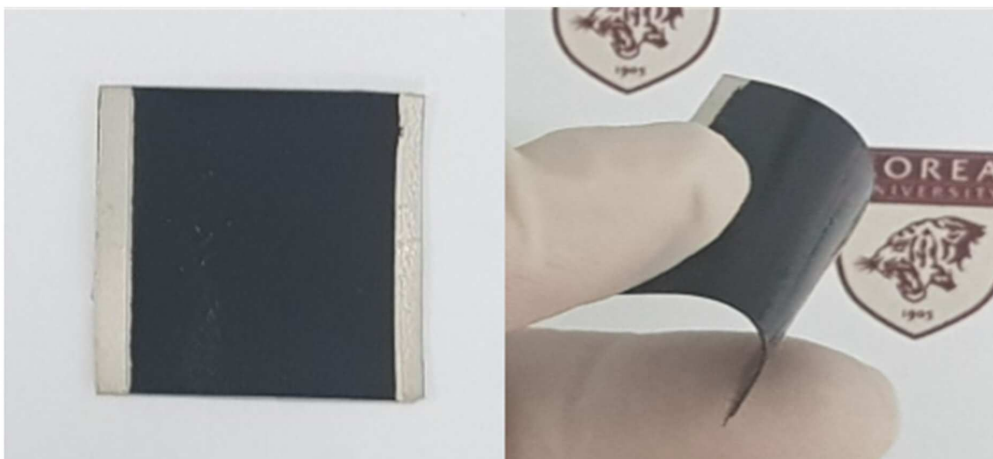
[0172] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 또는 단계의 치환 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.

도면

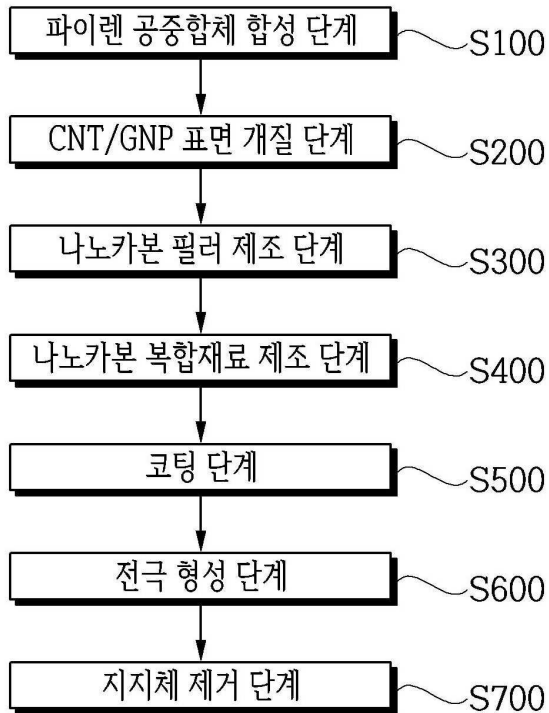
도면1



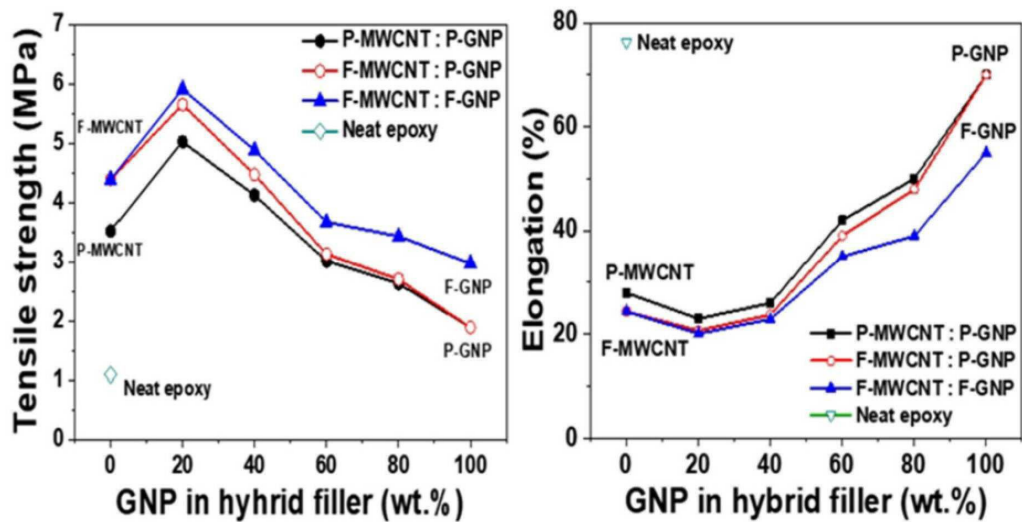
도면2



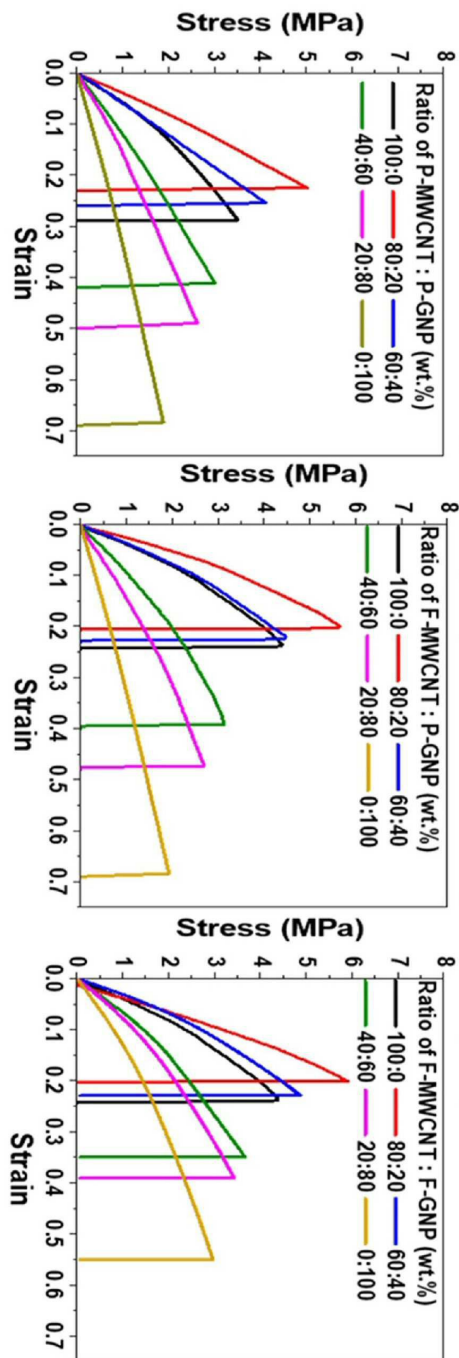
도면3



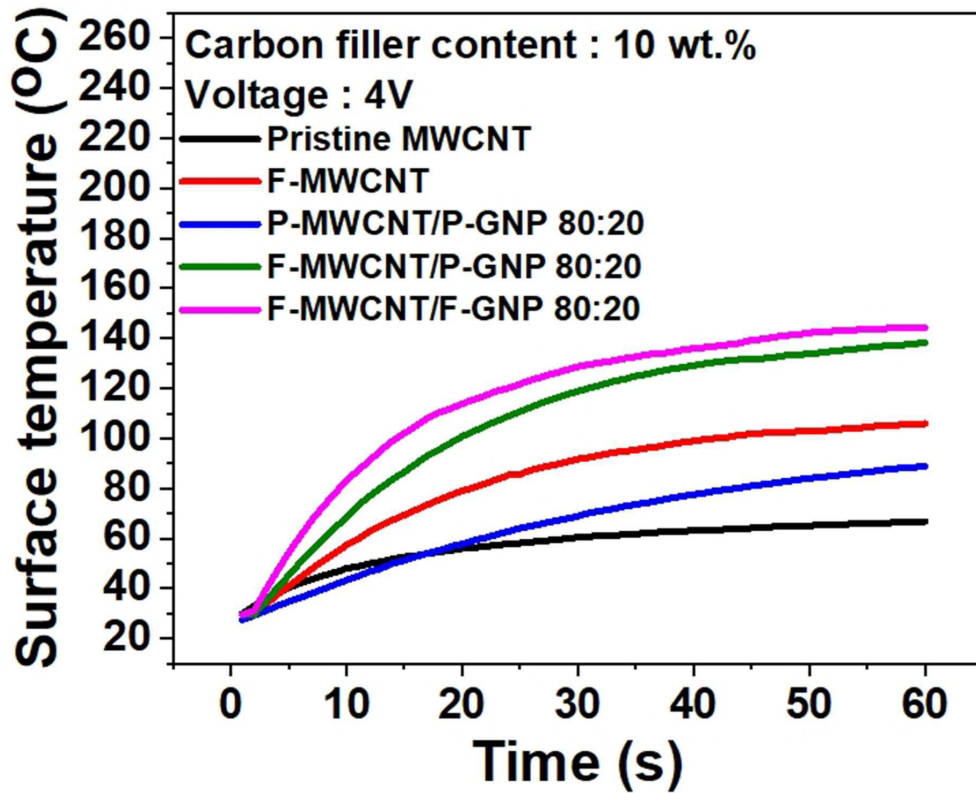
도면4



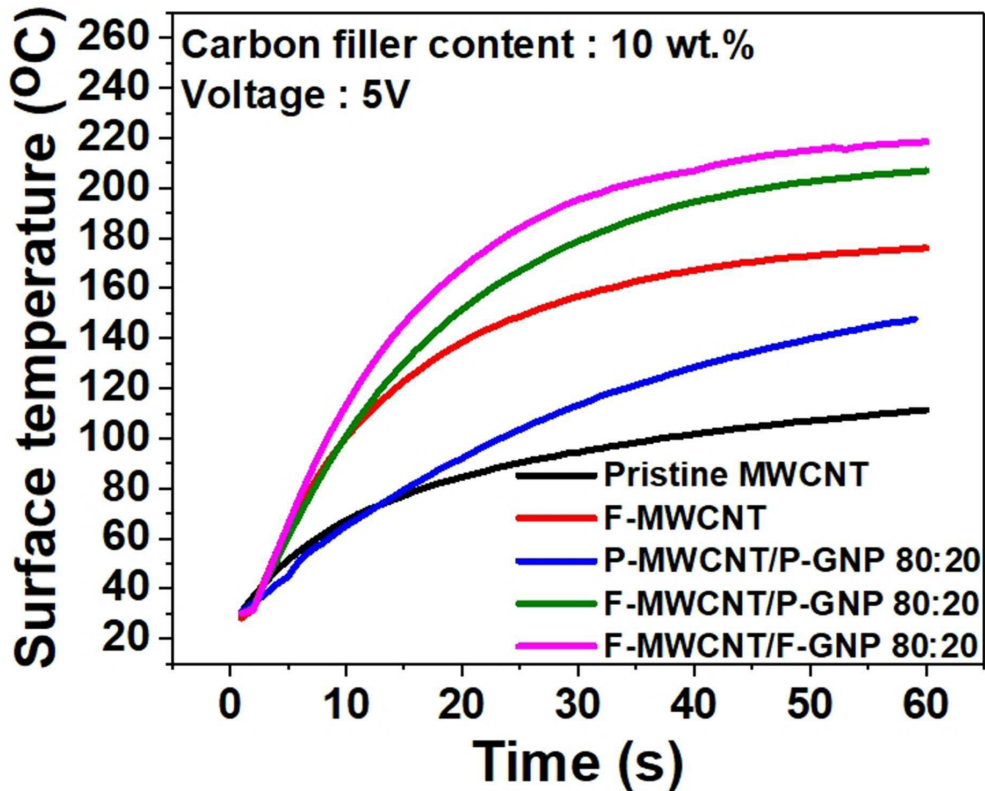
도면5



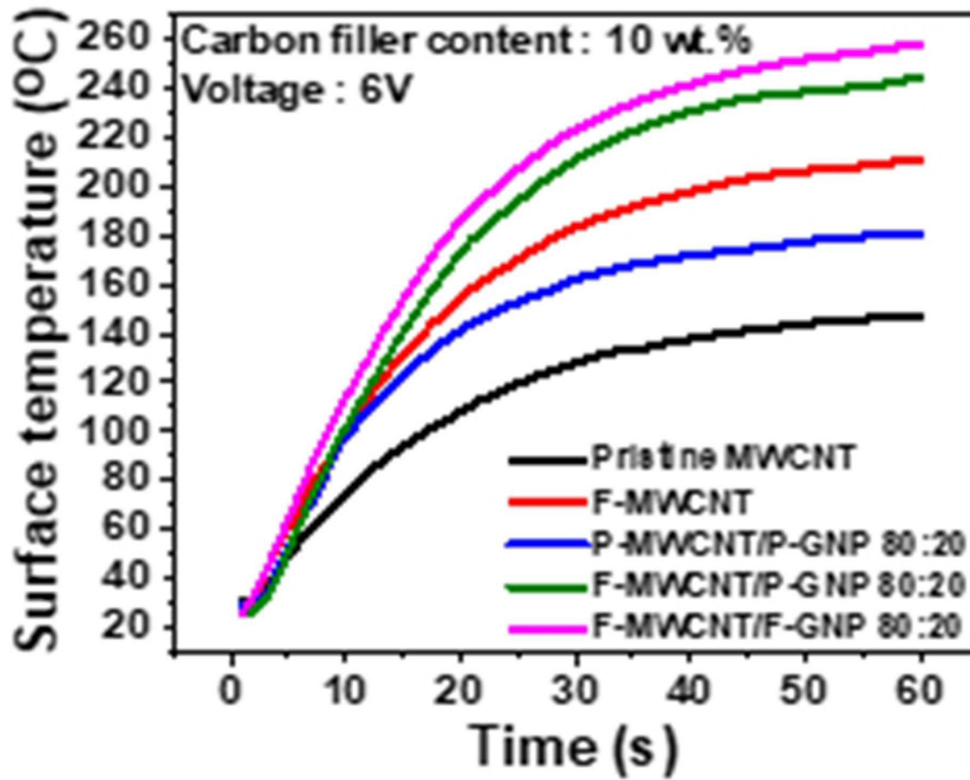
도면6



도면7



도면8



도면9

