(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월21일
(11) 등록번호 10-2758413
(24) 등록일자 2025년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/32 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/61 (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/3271 (2013.01)
C08G 18/325 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0122804
(22) 출원일자 2023년09월14일
심사청구일자 2023년09월14일
(56) 선행기술조사문헌
CN109111604 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
하정숙
서울특별시 강남구 언주로30길 21 아카데미스위트 A동 3102호
김소민
경상남도 김해시 번화1로 168 젤미마을10단지한림리츠빌 1003동 301호
(74) 대리인
특허법인시공

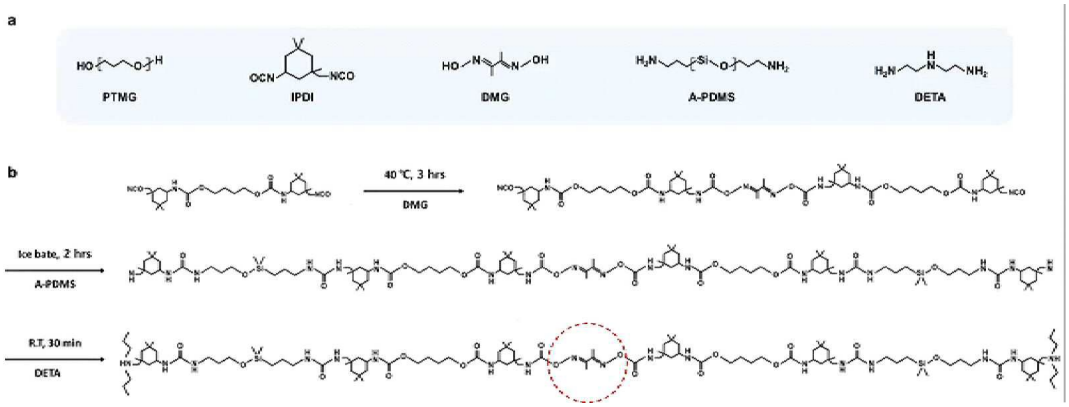
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **자가 치유 고분자의 제조 방법, 이를 통해 제조된 자가 치유 고분자 및 이를 포함하는 전자 소자**

(57) 요 약

본 발명은 A) 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG)와 디이소시아네이트를 제1 온도에서 반응시키는 단계; B) 상기 A) 단계의 반응물에 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran(THF))에 녹인 다이메틸글리옥심(dimethylglyoxime(DMG))를 첨가하여 상기 제1 온도 보다 낮은 제2 온도에서 반응시키는 단계; C) 상기 B) 단계의 반응물의 온도를 상기 제2 온도 보다 낮은 제3 온도로 낮춘 후, THF에 녹인 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane(PDMS))를 첨가하여 반응시키는 단계; D) 상기 C) 단계의 반응물에 THF에 녹인 가교제를 첨가한 후 교반하는 단계; E) 상기 D) 단계의 반응물에서 용매를 제거하여 경화된 고분자를 수득하는 단계를 포함하는 자가 치유 고분자의 제조 방법, 이를 통해 제조된 자가 치유 고분자 및 이를 포함하는 전자 소자를 개시한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 18/4854 (2013.01)
C08G 18/61 (2013.01)
C08G 18/755 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
CN116462826 A*
CN115141353 A
CN108314763 A
CN115612051 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711188669
과제번호 2022R1A2C2092575
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 피부부착형 all-in-one 소자 적용을 위한 기능성 유연 수퍼커패시터 공정
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.09.01 ~ 2027.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711186153
과제번호 2022R1A4A1031687
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 자가복원 기능성 소재 기반 초내구성 유연 패치 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.06.01 ~ 2025.02.28
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

A) 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG)와 디이소시아네이트를 제1 온도에서 반응시키는 단계;

B) 상기 A) 단계의 반응물에 용매인 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran(THF))에 녹인 사슬연장제 다이메틸글리옥심(dimethylglyoxime(DMG))를 첨가하여 상기 제1 온도 보다 낮은 제2 온도에서 반응시키는 단계;

C) 상기 B) 단계의 반응물의 온도를 상기 제2 온도 보다 낮은 제3 온도로 낮춘 후, THF에 녹인 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane(PDMS))를 첨가하여 반응시키는 단계;

D) 상기 C) 단계의 반응물에 THF에 녹인 가교제를 첨가한 후 교반하는 단계;

E) 상기 D) 단계의 반응물에서 용매를 제거하여 경화된 고분자를 수득하는 단계를 포함하고,

상기 PTMG 대비 PDMS 몰비율이 25% 이하인 자가 치유 고분자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 PTMG는 상기 자가 치유 고분자의 연질부를 형성하고,

상기 디이소시아네이트는 상기 자가 치유 고분자의 경질부를 형성하는 자가 치유 고분자의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 연질부와 경질부는 동적 공유 결합을 이루는 자가 치유 고분자의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 연질부와 경질부는 기설정된 임계 온도에서 동적 공유결합이 활성화되는 옥심-카바메이트 결합을 이루는 자가 치유 고분자의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 임계 온도는 제조된 자가 치유 고분자의 유리 전이 온도 보다 큰 자가 치유 고분자의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 디이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 자가 치유 고분자의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가교제는 다이에틸렌트라이아민, 메타-페닐렌 디아민, 테트라에틸렌펜트아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 자가 치유 고분자의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 가교제의 첨가비율은 용매의 부피비율로 1% 내지 2%인 자가 치유 고분자의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 따른 자가 치유 고분자의 제조 방법에 의해 제조된 자가 치유 고분자.

청구항 11

제 10항에 있어서,

물리적으로 분리된 후 기설정된 임계 온도 이상에서 자가 치유가 활성화되어 물리적으로 결합하는 자가 치유 고분자.

청구항 12

제 10항에 따른 자가 치유 고분자를 포함하는 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자가 치유 고분자의 제조 방법, 이를 통해 제조된 자가 치유 고분자 및 이를 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 인체에 부착하거나 이식하는 형태의 웨어러블 기기에 대한 연구가 활발해지면서 소자의 수명을 늘리기 위한 연구가 주목받고 있다. 웨어러블 기기의 수명을 늘리기 위해서는 늘임, 구부림 등 다양한 변형에 대해 안정하기 위해 스트레처블 해야하며, 손상에 대한 자가치유 기능성이 포함되어야 한다. 일상에 대한 적용을 위해 다양한 변형에 안정적이며 자가치유가 가능하도록 하기 위해 분자 구조의 디자인과 구성 성분의 신중한 선택이 필요하다.

[0004] 또한, 외력에 의한 소자의 손상은 휴대용 기기에서 매우 빈번히 발생하는 문제이며, 이로 인해 버려지는 소자들이 일으키는 경제적, 환경적 문제에 대한 해결책의 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 특정 온도에서 동적 공유결합이 활성화되는 옥심-카바메이트 결합(oxime-carbamate bond)을 도입하여 질기고 선택적 자가치유가 가능한 고분자를 합성하였고, 자가 치유 물질을 도입하여 소자의 수명을 연장시킬 수 있는 자가 치유 고분자의 제조 방법, 이를 통해 제조된 자가 치유 고분자 및 이를 포함하는 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 자가 치유가 가능한 소재의 자가 치유 특성을 특정 온도 이상에서 발현되도록 조절하여, 자기 치유의 특성을 선택적으로 제어하는 것이 가능한 자가 치유 고분자의 제조 방법, 이를 통해 제조된 자가 치유 고분자 및 이를 포함하는 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 제1 실시예는 A) 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG)와 디이소시아네이트를 제1 온도에서 반응시키는 단계; B) 상기 A) 단계의 반응물에 용매로써 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran(THF))에 녹인 다이메틸글리옥심(dimethylglyoxime(DMG))를 사슬연장제로써 첨가하여 상기 제1 온도 보다 낮은 제2 온도에서 반응시키는 단계; C) 상기 B) 단계의 반응물의 온도를 상기 제2 온도 보다 낮은 제3 온도로 낮춘 후, THF에 녹인 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane(PDMS))를 첨가하여 반응시키는 단계; D) 상기 C) 단계의 반응물에 THF에 녹인 가교제를 첨가한 후 교반하는 단계; E) 상기 D) 단계의 반응물에서 용매를 제거하여 경화된 고분자를 수득하는 단계를 포함하는 자가 치유 고분자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0011] 또한, 상기 PTMG는 상기 자가 치유 고분자의 연질부를 형성하고, 상기 디이소시아네이트는 상기 자가 치유 고분자의 경질부를 형성하는 자가 치유 고분자의 제조 방법을 제공할 수 있다. 상기 연질부와 경질부는 동적 공유결합을 이루는 자가 치유 고분자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 연질부와 경질부는 기설정된 임계 온도에서 동적 공유결합이 활성화되는 옥심-카바메이트 결합을 이루는 자가 치유 고분자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 임계 온도는 제조된 자가 치유 고분자의 유리 전이 온도보다 큰 자가 치유 고분자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 디이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 자가 치유 고분자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 가교제는 다이에틸렌트라이아민, 메타-페닐렌 디아민, 테트라에틸렌펜트아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 자가 치유 고분자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 PTMG와 상기 PDMS의 분자비는 4:1 또는 1:1 내지 1:4인 자가 치유 고분자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 가교제의 첨가비율은 부피비율로 1% 내지 2%인 자가 치유 고분자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 제2 실시예는 상술한 자가 치유 고분자의 제조 방법에 의해 제조된 자가 치유 고분자를 제공할 수 있다.

[0019] 또한, 물리적으로 분리된 후 기설정된 임계 온도 이상에서 자가 치유가 활성화되어 물리적으로 결합하는 자가 치유 고분자를 제공할 수 있다.

[0020] 또한, 자가 치유 고분자를 포함하는 전자 소자를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 실시예에 따르면, 자가 치유 물질을 도입하여 소자의 수명을 연장시킬 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 특정 온도에서 동적 공유결합이 활성화되는 옥심-카바메이트 결합(oxime-carbamate bond)을 도입하여 질기고 선택적 자가치유가 가능한 고분자를 합성하였고, 자가 치유 물질을 도입하여 소자의 수명을 연장시킬 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 자가 치유가 가능한 소재의 자가 치유 특성을 특정 온도 이상에서 발현되도록 조절하여, 자기 치유의 특성을 선택적으로 제어하는 것이 가능하다.

[0025] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 고분자의 제조 과정 및 구조식을 개략적으로 나타낸 예시도이고,

도 2는 도 1에서, 옥심-카바메이트 결합(oxime-carbamate bond) 구조를 확대하여 표현한 확대도이고,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 고분자의 제조 방법에 의해 제조된 자가 치유 고분자 및 자가 치유 과정을 개략적으로 나타낸 예시도이고,

도 4a는 제조된 자가치유 고분자의 FT-IR 스펙트럼 이고, 도 4b는 H-NMR 스펙트럼 이고,

도 5a는 제조된 자가치유 고분자의 TGA(thermogravimetric analysis), DTG(derivative thermogravimetry) 곡선 이고, 도 5b는 DSC 스펙트럼 이고,

도 6a는 PTMG:PDMS 비에 따른 기계적 물성을 나타낸 그래프 이고, 도 6b는 PTMG:PDMS 비에 따른 자가치유 효율을 나타낸 그래프 이고, 도 6c는 가교제의 농도에 따른 기계적 물성을 나타낸 그래프 이고, 도 6d는 가교제의 농도에 따른 자가치유 효율을 나타낸 그래프 이고,

도 7a는 DMA(dynamic mechanical analysis) 곡선 (temperature sweep) 이고, 도 7b는 DMA 곡선 (frequency sweep) 이고, 도 7c는 제조된 자가치유 고분자의 hysteresis curve 이고, 도 7d는 제조된 자가치유 고분자의 자가치유 전(검은색), 후(빨간색)의 기계적 물성을 나타내는 strain-stress 곡선 이고, 도 7e는 온도에 따른 자가치유 효율을 나타내는 그래프이고, 도 7f는 65 ℃에서 자가치유 시간에 따른 자가치유 효율을 나타내는 그래프 이고,

도 8은 시간 경과에 따라 스크래치 부위를 촬영한 이미지이고,

도 9a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자를 나타내고, 도 9b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자의 치유 과정을 개략적으로 나타낸 예시도이고,

도 10a는 자가치유 반복 횟수에 따른 압력 센서의 민감도를 나타낸 그래프 이고, 도 10b는 서로 다른 압력을 반복적으로 가했을 때 커패시턴스 변화를 나타낸 그래프 이고, 도 10c는 같은 압력을 5000회 반복했을 때 커패시턴스 변화를 나타낸 그래프 이고, 도 10d는 자가치유 전후에 손가락 구부림에 따른 커패시턴스 변화를 나타낸 그래프 이고, 도 10e는 자가치유 전후에 손목 구부림에 따른 커패시턴스 변화를 나타낸 그래프 이고, 도 10f는 물속에서 압력 변화에 따라 LED가 점등되는 것을 보여주는 이미지 이고,

도 11a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자의 제작 과정 및 구조를 나타낸 예시도 이고, 도 11b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자소자의 계면에서의 결합을 나타낸 예시도 이고, 도 11c는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자소자를 나타내는 이미지 이고,

도 12는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자에서 자가 치유 이전 및 이후의 커패시턴스 변화를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[0029] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예

에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.

[0030] 본 발명의 일 실시예는 늘임가능하고 질긴 특성의 선택적 자가치유 고분자 합성에 관한 것이다. 수소결합이 풍부한 폴리우레탄(polyurethane)에 열에 의해 동적 공유결합이 활성화되는 옥심 카바메이트(oxime-carbamate) 결합을 도입하여 높은 특정 온도에서 높은 자가치유 효율을 갖는 고분자를 합성하였다.

[0031] 또한, 공유 결합을 하는 가교제인 디에틸린트리아민(diethylenetriamine)을 도입하여 화학적 안정성을 확보하였으며, 폴리우레탄의 연질부(soft segment) 로써 poly(tetramethylene glycol) 및 poly(dimethyl siloxane)을 사용하여 기계적 물성 및 소수성을 나타내도록 하였다.

[0032] 또한, 폴리우레탄의 경질부(hard segment)로써 이소포론 디소시아네이트(Isophorone diisocyanate)를 사용하여 입체 장해(steric hindrance)에 의한 고분자의 유동성을 확보하여 유리전이온도를 조절하였다.

[0033] 구체적인 실험 예에서, 합성된 고분자는 1100 %까지 늘임 가능하였고, 파단점에서의 인장강도가 1.23 MPa로 높은 기계적 물성을 보였다. 또한, 65 ℃이하에서는 자가치유 특성이 나타나지 않다가 그 이상의 온도에서 6시간 동안 접촉시켜두었을 때 93.7 %의 높은 자가치유 효율을 보였다.

[0034] 또한, 본 발명의 다른 실시예는 합성한 고분자를 기반으로 자가치유 성능을 갖는 정전식 압력 센서를 제작하였다. 전극으로는 합성한 고분자에 nickel(Ni)과 galinstan 마이크로 입자를 사용하였고 유전층으로 합성한 고분자를 사용하여 층간 자가치유에 의해 조립하였다. nickel과 galinstan 마이크로 입자를 함께 사용함으로써 압력에 의해 전극의 저항이 달라지면서 보다 높은 sensitivity를 가진 센서를 제작하였다.

[0035] 제작한 압력 센서는 반복된 압력에 의해 안정적인 정전용량 변화를 보였고, 5회의 자가치유 후에도 sensitivity를 유지하였다. 압력 센서는 손가락 및 손목 구부림을 각도에 따라 구분할 수 있었고, 캡슐층으로 본 발명에서 개발한 고분자를 사용하였을 때 수중에서도 안정적으로 구동하였다. 단일 센서를 기반으로 4x4 센서 어레이를 제작하였다. 센서 간 연결선은 광리소그라피 공정으로 금 패턴을 만든 후 galinstan의 금에 대한 선택적 젖음성을 이용하여 늘임 가능하고 자가치유 가능한 연결선을 제작하였다.

[0036] 제작된 센서 어레이를 통해 2차원 공간에서 가해진 압력의 위치 및 세기를 구분할 수 있었고, 이 특성은 어레이의 완전한 절단 후에도 유지됨을 확인하였다.

[0038] 이하에서는 도 1을 참조하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 고분자의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0039] 우선, 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 고분자의 제조 방법은 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG)와 디이소시아네이트를 제1 온도에서 반응시키는 A) 단계; A) 단계의 반응물에 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran(THF))에 녹인 다이메틸글리옥심(dimethylglyoxime(DMG))를 첨가하여 제1 온도 보다 낮은 제2 온도에서 반응시키는 B) 단계; B) 단계의 반응물의 온도를 제2 온도 보다 낮은 제3 온도로 낮춘 후, THF에 녹인 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane(PDMS))를 첨가하여 반응시키는 C) 단계; C) 단계의 반응물에 THF에 녹인 가교제를 첨가한 후 교반하는 D) 단계; D) 단계의 반응물에서 용매를 제거하여 경화된 고분자를 수득하는 E) 단계를 포함할 수 있다.

[0040] 여기서, A)단계에서의 반응은 PTMG 말단의 하이드록실기와 디이소시아네이트의 이소시아네이트기의 탈수축합반응으로 정의 될 수 있다.

[0041] 또한, B)단계에서의 반응은 A) 단계에서 얻어진 반응물 말단의 이소시아네이트기와 DMG 말단의 하이드록실기의 탈수축합반응으로 정의 될 수 있다.

[0042] 또한, C)단계에서의 반응은 B) 단계에서 얻어진 반응물의 말단의 이소시아네트기와 PDMS 말단의 아미노기의 탈수축합반응으로 정의 될 수 있다.

[0043] 여기서, 제1 온도는 대략 100 ℃이며, 제2 온도는 대략 40 ℃이고, 제3 온도는 대략 10 ℃로 설정될 수 있다.

[0044] 여기서, PDMS 말단의 아미노기(-NH2)와 이소시아네이트기(-NCO) 사이의 반응이 하이드록실기(-OH)와 이소시아네이트기 사이의 반응에 비해 매우 빠르게 진행되기 때문에 A)단계, B단계), C)단계의 반응온도를 점차 낮춤으로써 반응물이 고르게 섞여 반응 효율이 향상될 수 있다.

[0045] 여기서, PTMG는 자가 치유 고분자의 연질부를 형성하고, 디이소시아네이트는 자가 치유 고분자의 경질부를 형성

할 수 있다. 연질부와 경질부는 동적 공유 결합을 이루며, 기설정된 임계 온도에서 동적 공유결합이 활성화되는 옥심-카바메이트 결합을 이룰 수 있다.

[0046] 여기서, 상술한 임계 온도는 제조된 자가 치유 고분자의 유리 전이 온도 보다 큰 것이 바람직하다.

[0047] 한편, 디이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있고, 가교제는 다이에틸렌트라이아민, 메타-페닐렌 디아민, 테트라에틸렌펜트아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0048] 또한, PTMG 대비 PDMS의 분자 몰비은 25% 이하(0%초과)인 것이 바람직하다.

[0049] 여기서, PTMG 대비 PDMS의 분자 몰비율이 25% 이상 400%이하일 경우 PDMS사슬의 entanglement가 crosslinking point로 작용하여 고분자의 신축성 및 자가치유 효율이 감소하다가, PDMS segment 말단의 우레탄 기의 비율이 늘어나 점차 자가치유 효율이 증가하는 특성을 보인다. 반면, PDMS 비율이 늘어날수록 낮은 인장율 구간에서 crosslinking point에 의해 높은 영률을 보이다가 항복점 이후에는 PTMG 사슬의 crystalline segment 비율이 낮아 stress가 감소하는 특성을 보인다. 이는 PTMG 대비 PDMS 분자비율이 100% 이상일 때 낮은 탄성을 나타냄을 의미한다.

[0050] 여기서, PTMG 대비 PDMS 비율이 400% 이상일 경우 자가치유 효율은 높지만 탄성이 낮고, 25% 이상, 400% 이하일 경우 자가치유 효율이 낮아 PTMG 대비 PDMS 몰비율이 25% 이하(0% 초과)인 것이 가장 바람직하다.

[0051] 또한, 가교제의 첨가비율은 용매의 부피비율로 1% 내지 2%인 것이 바람직하다.

[0052] 여기서, 가교제의 첨가비율은 1% 이하일 경우 탄성이 매우 낮아지고, 2% 이상일 경우 자가치유 효율이 매우 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[0053] 이에 따른 구체적인 실시예는 다음과 같다.

[0054] 실시예

[0055] 1)질소 분위기 하에서 PTMG 2 g와 IPDI 1.02 g를 110 ℃에서 2시간동안 반응시킨다. 2)반응물에 5 mL의 tetrahydrofuran(THF)에 녹인 dimethylglyoxime(DMG) 0.17 g를 첨가하여 40 ℃에서 3시간동안 반응시킨다. 3) 반응물의 온도를 10℃ 이하로 낮춘 후 4) 5 mL THF에 녹인 1.25 g의 PDMS를 첨가하여 2시간동안 반응시킨다. 5) 반응물에 5 mL의 THF에 녹인 0.1 mL의 DETA를 첨가하여 30분 이상 교반한다. 6) 반응을 마친 고분자 용액을 테플론 몰드에 부어 상온, 상압에서 하루 이상 두어 용매를 제거하여 경화된 고분자 필름을 얻는다.

[0057] 특성평가

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 고분자의 제조 방법에 의해 제조된 자가 치유 고분자는 도 1 내지 도 8을 참조하면, 다음과 같은 특성을 확인할 수 있다.

[0059] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 고분자의 제조 과정 및 구조식을 개략적으로 나타낸 예시도이고, 도 2는 도 1에서, 옥심-카바메이트 결합(oxime-carbamate bond) 구조를 확대하여 표현한 확대도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 고분자의 제조 방법에 의해 제조된 자가 치유 고분자 및 자가 치유 과정을 개략적으로 나타낸 예시도이다.

[0060] 도 1 내지 도 3을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 고분자의 제조 방법에 의해 제조된 자가 치유 고분자는 65℃ 이상의 온도에서만 자가치유 특성이 활성화되는 특징이 있다.

[0061] 또한, 도 4a는 제조된 자가치유 고분자의 FT-IR 스펙트럼 이고, 도 4b는 제조된 자가치유 고분자의 H-NMR 스펙트럼 이다. 도 4a 및 도 4b를 참조하면 이소시아네이트 기에 해당하는 피크가 나타나지 않음을 통해 이소시아네이트 기와 하이드록실 기 및 아미노 기의 반응이 성공적으로 일어났음을 알 수 있다..

[0062] 도 5a는 제조된 자가치유 고분자의 TGA 및 DTG 그래프 이고, 도 5b는 DSC 곡선 이다. 도 5a 및 도 5b를 참조하면 제조된 자가치유 고분자는 약 314 ℃ 부근에서 1차 열분해가 일어나고 376 ℃ 부근에서 2차 열분해가 일어남을 통해 약 300 ℃까지 열안정성을 가지며, 약 37 ℃에서 유리전이온도를 나타내는 특징이 있다.

[0063] 도 6a는 PTMG:PDMS 비에 따른 기계적 물성을 나타낸 그래프 이고, 도 6b는 PTMG:PDMS 비에 따른 자가치유 효율을 나타낸 그래프 이고, 도 6c는 가교제의 농도에 따른 기계적 물성을 나타낸 그래프 이고, 도 6d는 가교제의 농도에 따른 자가치유 효율을 나타낸 그래프 이다. 도 6a 내지 도 6b를 참조하면 PDMS 비율이 증가할수록 영률

이 증가하고 파단점에서 인장율이 감소하는 특징이 있고, PTMG:PDMS 비율이 2:1 내지 1:4일 때 PDMS 비율이 증가할수록 자가치유 효율이 증가하는 특징이 있다..

[0064] 도 6c 내지 도 6d를 참조하면, 가교제의 농도가 증가할수록 영률 및 파단점에서 인장율이 증가하는 특징이 있고, 자가치유 효율은 감소하는 특징이 있다.

[0065] 도 7a는 DMA(dynamic mechanical analysis) 곡선 (temperature sweep) 이고, 도 7b는 DMA 곡선 (frequency sweep) 이고, 도 7c는 제조된 자가치유 고분자의 hysteresis curve 이고, 도 7d는 제조된 자가치유 고분자의 자가치유 전(검은색), 후(빨간색)의 기계적 물성을 나타내는 strain-stress 곡선 이고, 도 7e는 온도에 따른 자가치유 효율을 나타내는 그래프이고, 도 7f는 65 ℃에서 자가치유 시간에 따른 자가치유 효율을 나타내는 그래프이다. 도 7a 내지 7b를 참조하면 온도 및 주파수 전 영역에서 storage modulus가 더 높음을 통해 제조한 자가치유 고분자가 탄성을 가지는 특징이 있다. 도 7c를 참조하면 제조한 자가치유 고분자를 늘렸다가 외력을 제거했을 때 hysteresis가 존재하는 특징이 있다. 도 7d를 참조하면 제조한 자가치유 고분자를 65 ℃에서 6시간 두었을 때 자가치유 전후의 기계적 물성이 대부분 회복되는 특징이 있다. 도 7e를 참조하면 55 ℃이하의 온도에서는 자가치유 효율이 매우 낮고, 65 ℃ 이상의 온도에서 자가치유 효율이 급격히 증가하는 특징이 있다. 도 7f를 참조하면 65 ℃에 제조한 자가치유 고분자의 절단면을 접촉한 채로 방치하였을 때 시간에 따라 자가치유 효율이 증가하는 특징이 있다.

[0066] 도 8은 제조한 자가치유 고분자 상에 흠집을 낸 후 65 ℃에 방치하였을 때 시간에 따른 표면 이미지이다. 도 8을 참조하면 시간에 따라 흠집이 사라지는 특징이 있다.

[0068] **<u>자가치유 고분자를 포함하는 전자 소자(센서) 제작</u>**

[0069] 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자는 다음의 과정을 통해 제작될 수 있다.

[0070] 초음파를 이용하여 Ni 입자 0.4 g와 galinstan 0.2 g을 에탄올 20 mL에 분산시킨다. 균일한 크기의 Ni/galinstan 입자를 얻기 위해 분산액을 2시간동안 방치한 후 상층액을 덜어낸다. 남은 에탄올을 모두 증발시킨 후 남은 Ni/galinstan 파우더 0.6 g를 합성한 고분자 용액 0.375 mL와 THF 1.5 mL에 균일하게 섞은 후 경화시켜 전극을 제작한다.

[0071] 이후 준비된 250 μm 두께의 자가치유 고분자 필름을 제작된 전극 2개와 조립한다. 조립한 센서를 65° C에 6시간 이상 두어 층간 박리가 일어나지 않도록 자가치유 과정을 거쳐 센서를 완성한다.

[0073] **<u>자가치유 센서 어레이 제작</u>**

[0074] 자가치유 고분자 필름 위에 광 리소그라피 공정을 통해 100 μm의 금 패턴을 만든 후, 스텐실 마스크를 이용하여 센서 전극을 패터닝하여 경화시킨다. 1wt% NaOH로 환원된 galinstan을 사용하여 금 패턴 위에 연결선을 제작한다. 제작된 두 개의 전극 어레이 사이에 250 μm 두께의 자가치유 고분자 필름을 끼워넣고 65° C에 6시간 이상 두어 층간 박리가 일어나지 않도록 제작한다.

[0075] 도 9a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자를 나타내고, 도 9b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자의 치유 과정을 개략적으로 나타낸 예시도이다. 도 9a 내지 도 9b를 참조하면 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자소자는 각 층 사이가 자가치유 과정을 통해 완전히 일체화된 특징이 있다.,

[0076] 도 10a는 자가치유 반복 횟수에 따른 압력 센서의 민감도를 나타낸 그래프 이고, 도 10b는 서로 다른 압력을 반복적으로 가했을 때 커패시턴스 변화를 나타낸 그래프 이고, 도 10c는 같은 압력을 5000회 반복했을 때 커패시턴스 변화를 나타낸 그래프 이다. 도 10a 내지 도 10c를 참조하면 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자의 성능이 자가치유 5회 이후에도 대부분 유지되며, 높은 사이클 안정성을 가진다. 도 10d는 자가치유 전후에 손가락 구부림에 따른 커패시턴스 변화를 나타낸 그래프 이고, 도 10e는 자가치유 전후에 손목 구부림에 따른 커패시턴스 변화를 나타낸 그래프 이고, 도 10f는 물속에서 압력 변화에 따라 LED가 점등되는 것을 보여주는 이미지이다. 도 10d 내지 도 10f를 참고하면 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자소자를 이용하여 인체의 움직임을 감지할 수 있고, 수중에서도 구동하는 특징을 갖는다.

[0077] 도 11a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자의 제작 과정 및 구조를 나타낸 예시도 이고, 도 11b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자소자의 계면에서의 결합을 나타낸 예시도 이고, 도 11c는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자소자를 나타내는 이미지 이다. 도 11a 내지 도 11c를 참고하면 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자소자를 광 리소그라피 공정을 통해 어레이 형태로 제작할 수 있고 전자소자의 각 층 사이가 수소결합 및 옥심-

카바메이트 결합에 의한 자가치유 과정을 통해 일체화된 특징을 갖는다.

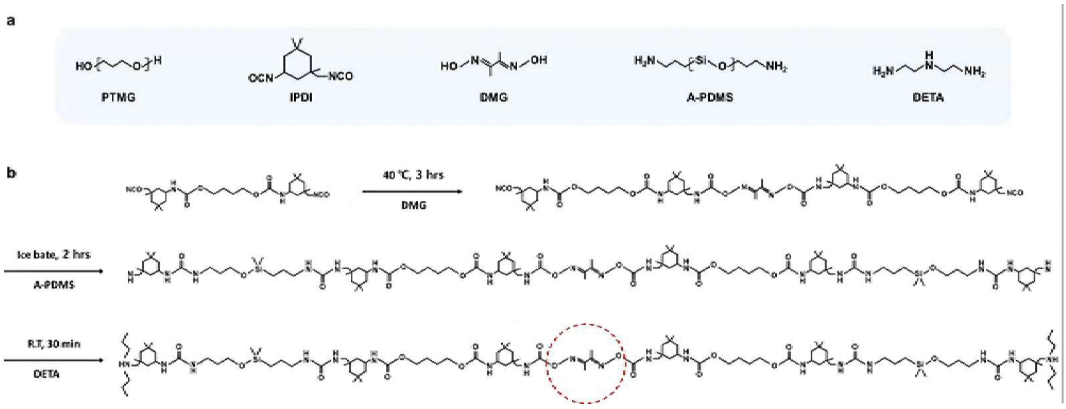
[0078] 도 12는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자에서 자가 치유 이전 및 이후의 커패시턴스 변화를 나타낸다.

[0079] 도 12를 참고하면 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자 소자에서 자가치유 후에도 압력의 위치 및 세기를 감지하는 특징을 갖는다.

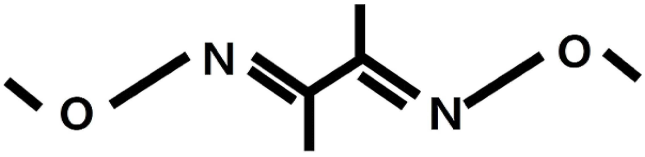
[0081] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

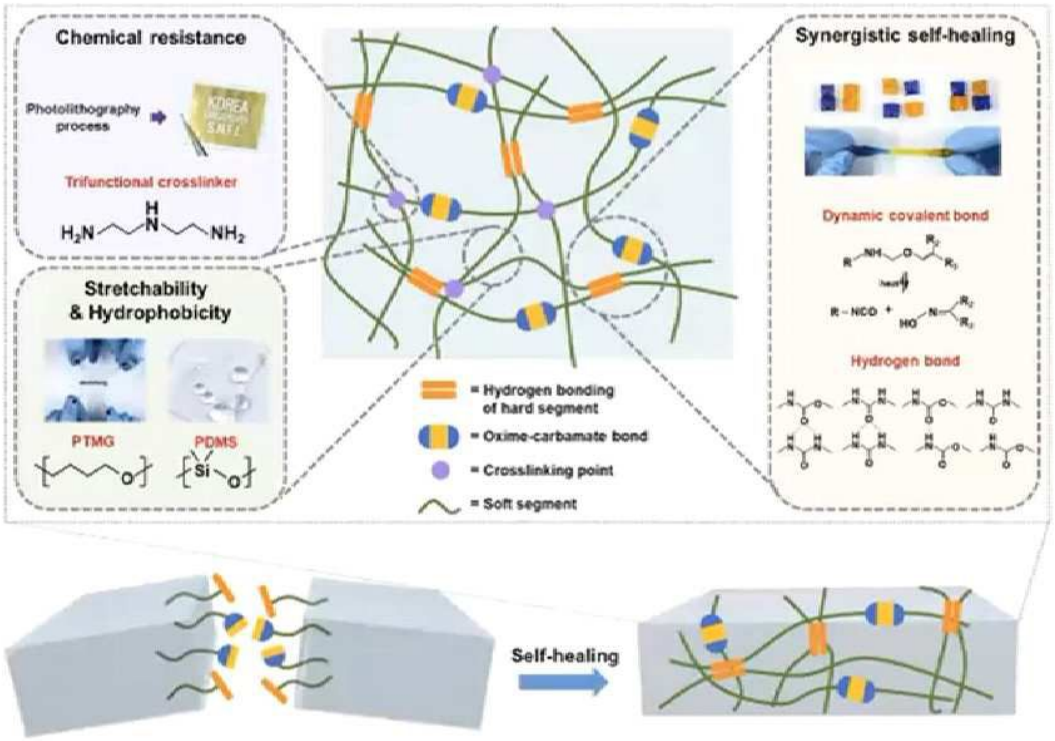
도면1



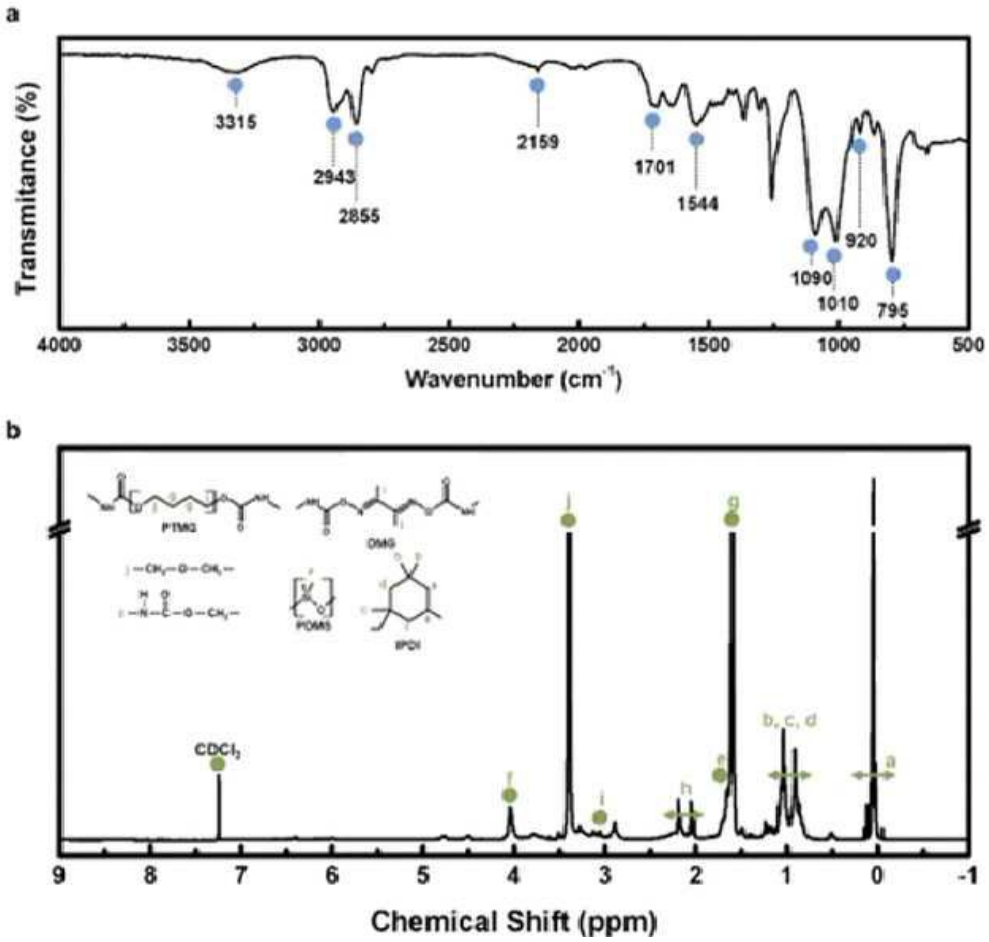
도면2



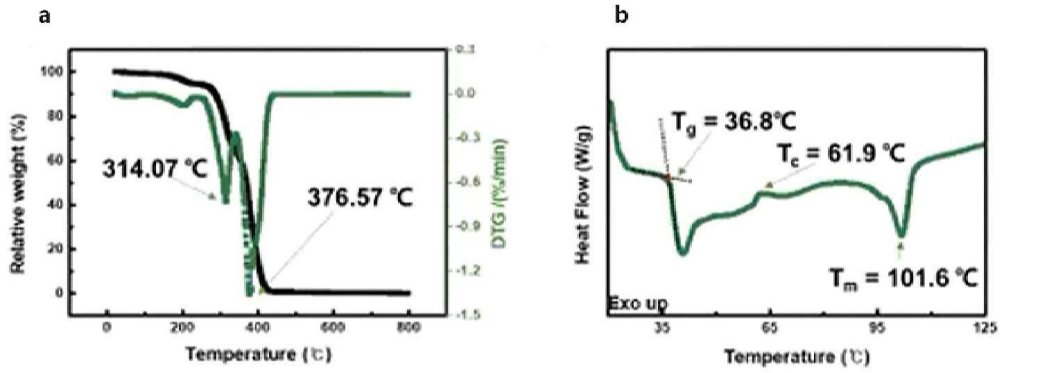
도면3


Chemical resistance
Photolithography process
Trifunctional crosslinker
Stretchability & Hydrophobicity
PTMG
PDMS
= Hydrogen bonding of hard segment
= Oxime-carbamate bond
= Crosslinking point
= Soft segment
Synergistic self-healing
Dynamic covalent bond
Hydrogen bond
Self-healing

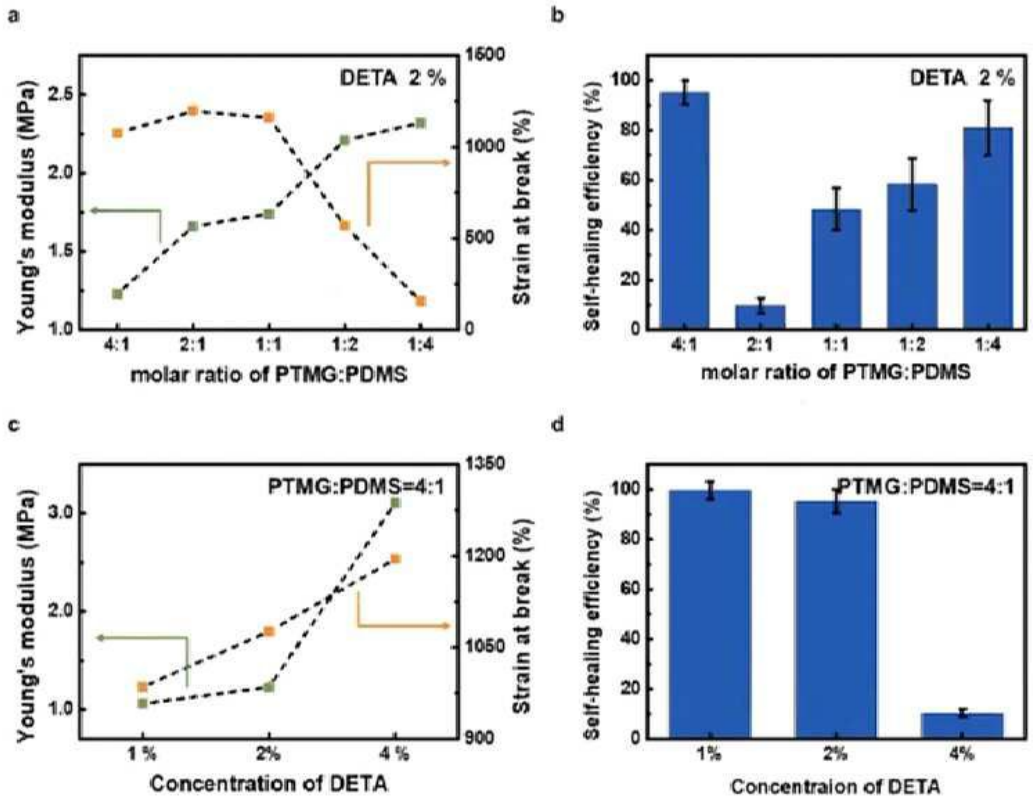
도면4


a
Transmitance (%)
3315
2943
2855
2159
1701
1544
1090
1010
920
795
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
b
PTMG
OMG
PDMS
IPDI
CDCl3
Chemical Shift (ppm)

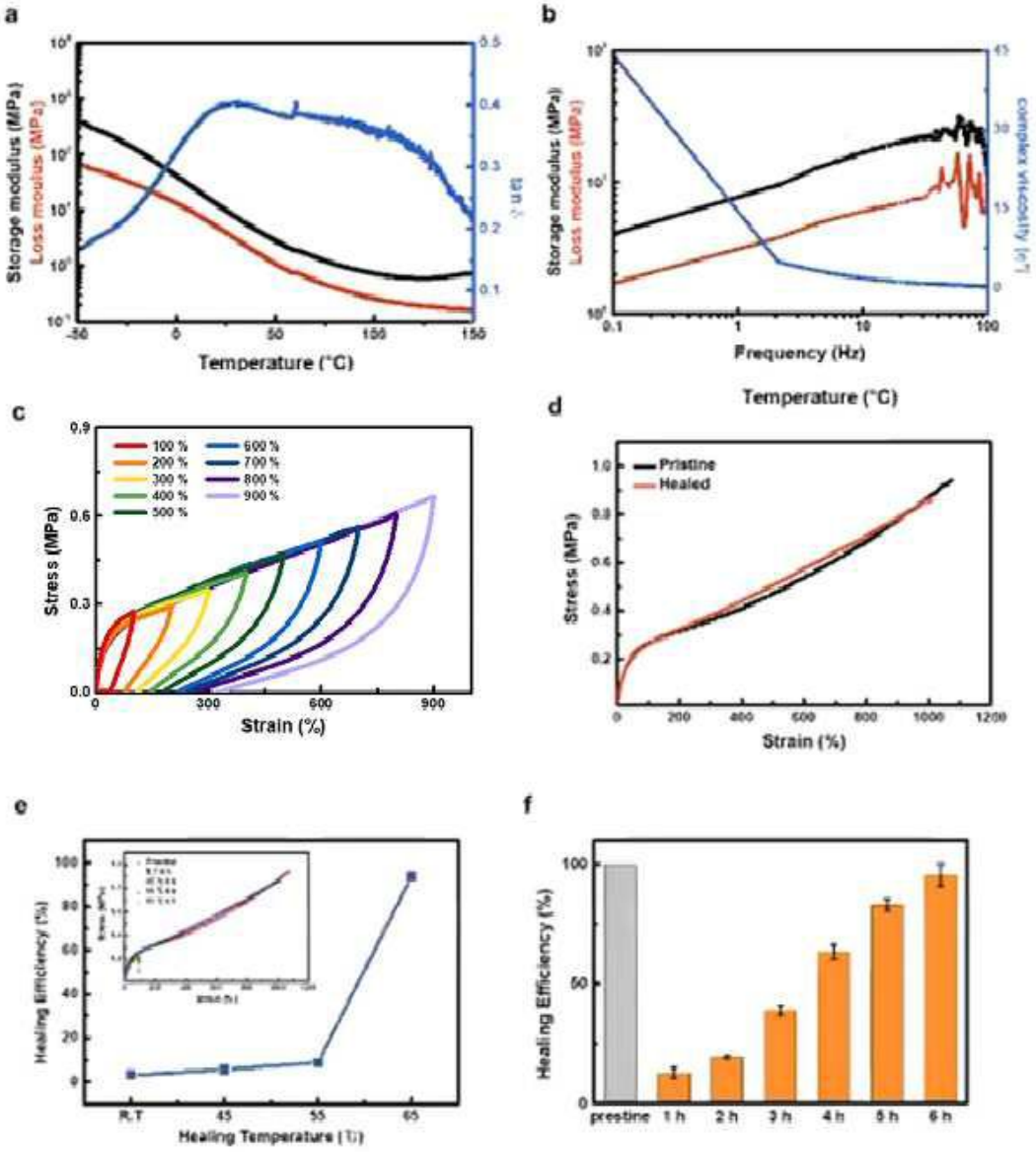
도면5


a
Relative weight (%)
DTG /(%/min)
314.07 ℃
376.57 ℃
Temperature (℃)
b
Heat Flow (W/g)
T_g = 36.8℃
T_c = 61.9 ℃
T_m = 101.6 ℃
Exo up
Temperature (℃)

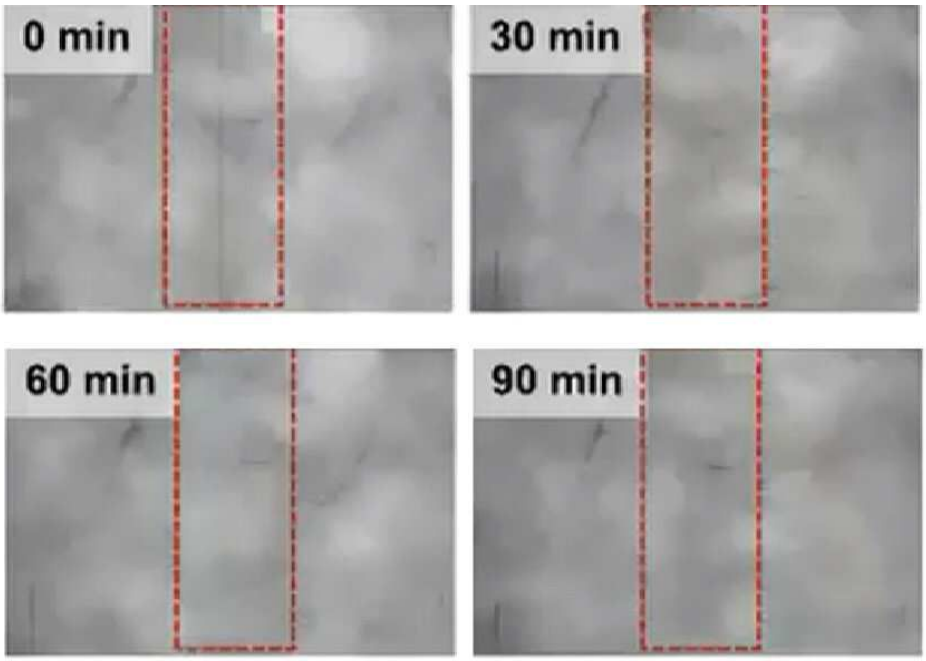
도면6


a
DETA 2 %
Young's modulus (MPa)
Strain at break (%)
molar ratio of PTMG:PDMS
b
DETA 2 %
Self-healing efficiency (%)
molar ratio of PTMG:PDMS
c
PTMG:PDMS=4:1
Young's modulus (MPa)
Strain at break (%)
Concentration of DETA
d
PTMG:PDMS=4:1
Self-healing efficiency (%)
Concentraion of DETA

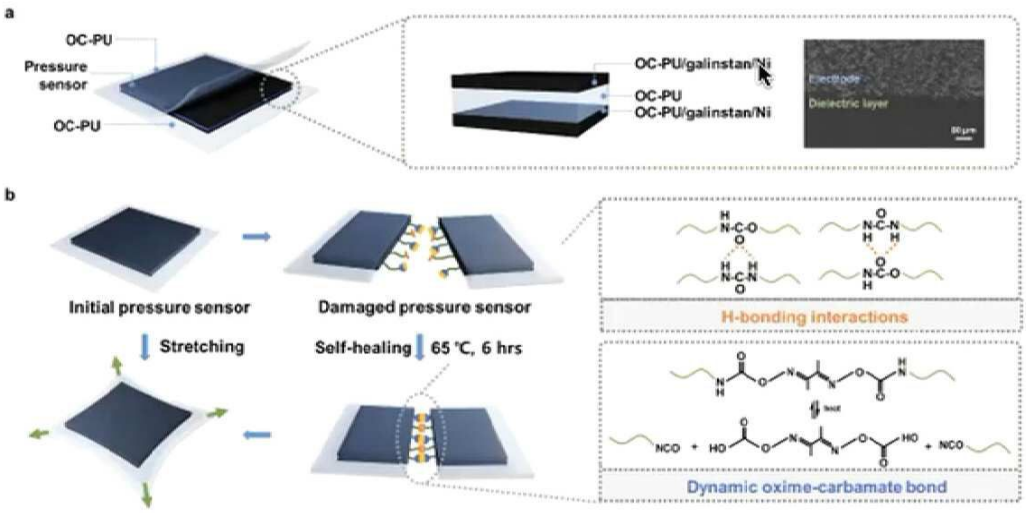
도면7


a
Storage modulus (MPa)
Loss modulus (MPa)
tan δ
Temperature (°C)
b
Storage modulus (MPa)
Loss modulus (MPa)
complex viscosity (η*)
Frequency (Hz)
Temperature (°C)
c
100 %
200 %
300 %
400 %
500 %
600 %
700 %
800 %
900 %
Stress (MPa)
Strain (%)
d
Pristine
Healed
Stress (MPa)
Strain (%)
e
Healing Efficiency (%)
R.T
45
55
65
Healing Temperature (T)
f
Healing Efficiency (%)
prestine
1 h
2 h
3 h
4 h
5 h
6 h

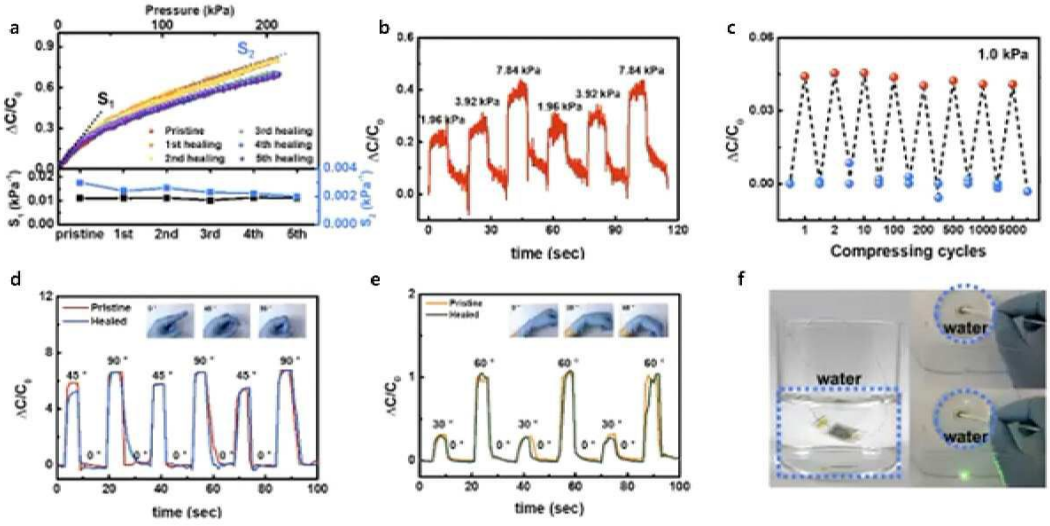
도면8


0 min
30 min
60 min
90 min

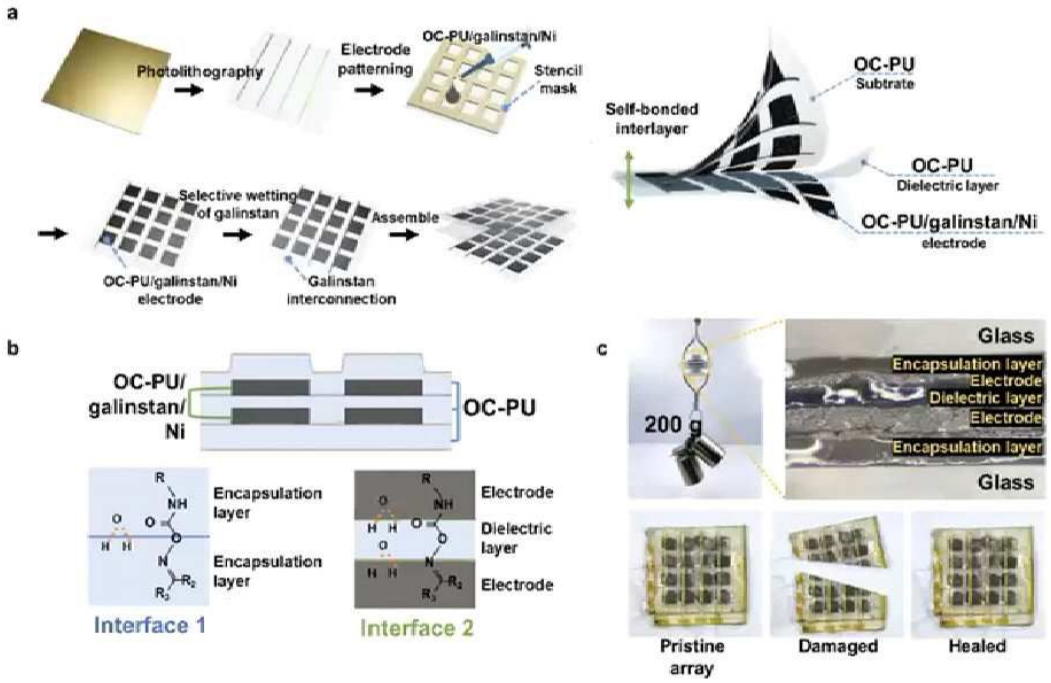
도면9


a
OC-PU
Pressure sensor
OC-PU
OC-PU/galinstan/Ni
OC-PU
OC-PU/galinstan/Ni
Electrode
Dielectric layer
b
Initial pressure sensor
Damaged pressure sensor
Stretching
Self-healing
65 °C, 6 hrs
H-bonding interactions
Dynamic oxime-carbamate bond

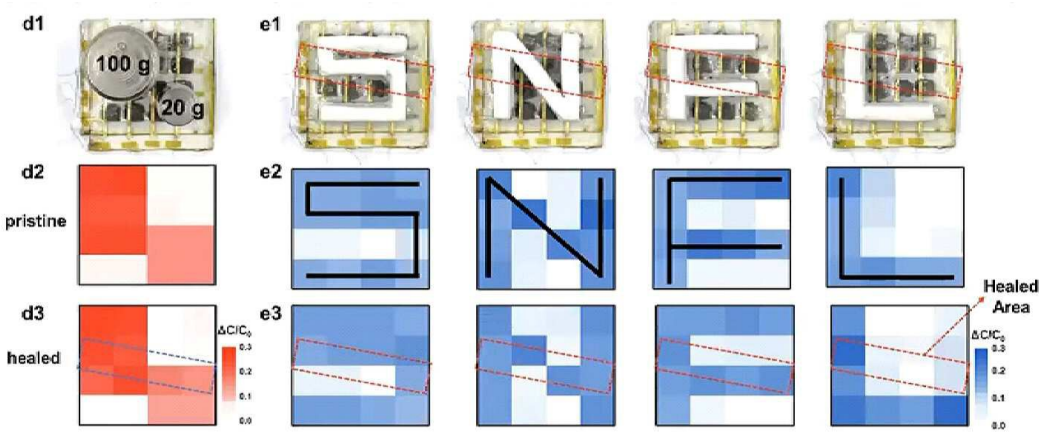
도면10


a
Pressure (kPa)
Pristine
1st healing
2nd healing
3rd healing
4th healing
5th healing
pristine 1st 2nd 3rd 4th 5th
b
7.84 kPa
3.92 kPa
1.96 kPa
time (sec)
c
1.0 kPa
Compressing cycles
d
time (sec)
e
time (sec)
f
water
water
water

도면11


a
Photolithography
Electrode patterning
OC-PU/galinstan/Ni
Stencil mask
Selective wetting of galinstan
Assemble
OC-PU/galinstan/Ni electrode
Galinstan interconnection
Self-bonded interlayer
OC-PU
Subtrate
OC-PU
Dielectric layer
OC-PU/galinstan/Ni
electrode
b
OC-PU/ galinstan/ Ni
OC-PU
Encapsulation layer
Encapsulation layer
Electrode
Dielectric layer
Electrode
Interface 1
Interface 2
c
200 g
Glass
Encapsulation layer
Electrode
Dielectric layer
Electrode
Encapsulation layer
Glass
Pristine array
Damaged
Healed

도면12


d1
100 g
20 g
e1
d2
pristine
e2
d3
healed
e3
ΔC/C0
0.3
0.2
0.1
0.0
Healed
Area