



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월11일

(11) 등록번호 10-2264814

(24) 등록일자 2021년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 9/24 (2006.01) B01J 19/10 (2018.01)

C08G 73/10 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 9/24 (2013.01)

B01J 19/10 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2019-0107360

(22) 출원일자 2019년08월30일

심사청구일자 2019년08월30일

(65) 공개번호 10-2021-0026496

(43) 공개일자 2021년03월10일

(56) 선행기술조사문헌

JP2016507351 A\*

KR1020160063715 A\*

KR1020180137697 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

성균관대학교 산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

(72) 발명자

정찬문

강원도 원주시 관부면 시청로 264, 103동 801호(원주더샵아파트)

이광명

서울특별시 서초구 서초중앙로 188, C동 1601호(서초동, 아크로비스타)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김보정

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박은주

(54) 발명의 명칭 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법에 관한 것으로, 아민 수용액에 폴리아믹산염을 혼합하는 폴리아믹산염 혼합단계, 상기 폴리아믹산염 혼합단계를 통해 제조된 혼합물에 폴리이미드 분말을 투입하고 분산하는 폴리이미드 분산단계, 상기 폴리이미드 분산단계를 통해 제조된 분산액에 초음파를 조사하는 초음

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1

과 조사단계, 상기 초음파 조사단계를 통해 초음파가 조사된 분산액에 내부상 형성물질을 혼합하고 균질화하여 고내상 에멀전을 제조하는 고내상 에멀전 제조단계, 상기 고내상 에멀전 제조단계를 통해 제조된 고내상 에멀전을 동결건조하는 동결건조 단계 및 상기 동결건조 단계를 통해 동결건조된 고내상 에멀전을 가열하는 이미드화 단계로 이루어진다.

상기의 과정을 통해 제조되는 다공성 폴리이미드는 고내상 에멀전을 형판으로 하여 제조되기 때문에, 공극률이 높고 내열성이 우수하여 다양한 기술분야와 고온의 환경에 적용가능한 효과를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

*C08G 73/1003* (2013.01)

*C08J 3/12* (2021.05)

*C08J 3/28* (2013.01)

(72) 발명자

**송인호**

경기도 수원시 권선구 서부로 1534, 103동 905호(고색동, 대한아파트)

**김동민**

강원도 삼척시 동해대로 4122-27, 404호(교동, 강부2차아파트)

**최주영**

강원도 원주시 일산로 61-2 (원동)

**진승원**

경기도 하남시 하남유니온로 70, 106동 1603호(신장동, 하남유니온시티에일린의들)

**남경남**

강원도 원주시 명륜초교길 17-1(개운동)

**박형주**

경기도 과천시 별양로 180, 811동 1105호(부림동, 주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018-51-0455
부처명	국토교통부
과제관리(전문)기관명	국토교통과학기술진흥원
연구사업명	국토교통기술연구개발
연구과제명	캡슐 활용 균열 자기치유 코팅재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 원주산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2020.02.13

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아민 수용액에 폴리아믹산염을 혼합하는 폴리아믹산염 혼합단계;

상기 폴리아믹산염 혼합단계를 통해 제조된 혼합물에 폴리에미드 분말을 투입하고 분산하는 폴리에미드 분산단계;

상기 폴리에미드 분산단계를 통해 제조된 분산액에 초음파를 조사하는 초음파 조사단계;

상기 초음파 조사단계를 통해 초음파가 조사된 분산액에 내부상 형성물질을 혼합하고 균질화하여 고내상 에멀전을 제조하는 고내상 에멀전 제조단계;

상기 고내상 에멀전 제조단계를 통해 제조된 고내상 에멀전을 동결건조하는 동결건조 단계; 및

상기 동결건조 단계를 통해 동결건조된 고내상 에멀전을 가열하는 이미드화 단계;로 이루어지고,

상기 고내상 에멀전 제조단계는 상기 초음파 조사단계를 통해 초음파가 조사된 분산액과 내부상 형성물질을 30:70 내지 10:90의 부피비로 혼합하고 균질기를 이용하여 15000 내지 25000 rpm의 속도로 균질화하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리에미드의 제조방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 아민 수용액은 부피농도가 1 내지 3%인 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리에미드의 제조방법.

#### 청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 아민은 트리에틸아민인 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리에미드의 제조방법.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 폴리아믹산염 혼합단계는 트리에틸아민 수용액 100 중량부에 폴리아믹산염 1 내지 10 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리에미드의 제조방법.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 폴리에미드 분산단계는 상기 폴리아믹산염 혼합단계를 통해 제조된 혼합물 100 중량부에 폴리에미드 분말 1 내지 10 중량부를 투입하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리에미드의 제조방법.

#### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 폴리이미드 분말은 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 증류수에 투입하고, 환류시킨 후 촉매와 탈수제를 가하고 환류시키는 과정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 초음파 조사단계는 주파수가 20 내지 100 kHz인 초음파를 10 내지 120분 동안 조사하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 내부상 형성물질은 사이클로헥세인으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법.

#### 청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 동결건조 단계는 상기 고내상 에멀전 제조단계를 통해 제조된 고내상 에멀전을 액체질소에 침지하여 동결한 후에, 동결건조기에 투입하고 -60 내지 -40℃의 온도로 건조하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법.

#### 청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 이미드화 단계는 상기 동결건조단계를 통해 동결건조된 고내상 에멀전을 50℃의 온도에서 450℃까지 승온되도록 가열하는 과정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법.

#### 청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 이미드화 단계는 80 내지 120℃의 온도에서 30분 내지 2시간, 180 내지 220℃의 온도에서 30분 내지 2시간, 280 내지 320℃의 온도에서 30분 내지 2시간 및 380 내지 420℃의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 가열하는 과정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법.

#### 청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 이미드화 단계는 100℃의 온도에서 1시간, 200℃의 온도에서 1시간, 300℃의 온도에서 1시간 및 400℃의 온도에서 1시간 동안 가열하는 과정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법.

#### 청구항 14

청구항 1 내지 7 및 9 내지 13중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 다공성 폴리이미드.

#### 청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 다공성 폴리이미드는 공극률이 70% 이상이며, 열분해 온도가 500℃ 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 폴리이미드.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고내상 에멀전을 형판으로 하여 제조되기 때문에, 공극률이 높고 내열성이 우수하여 다양한 기술분야와 고온의 환경에 적용 가능한 다공성 폴리이미드의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 다공성 소재는 기체 저장, 분리막, 촉매 및 절연소재 등으로 다양하게 활용되고 있다. 그 중에서도 다공성 고분자는 제조 방법의 다양성과 용이한 가공성을 가지며, 다양한 화학구조와 기공 구조를 도입할 수 있는 장점이 있다. 다공성 고분자를 제조하는 방법 중에서 고내상 에멀전(high internal phase emulsion, HIPE)을 형판(template)으로 활용한 방법이 높은 기공도와 투과도를 나타내는 다공성 고분자를 제조할 수 있다는 면에서 주목받고 있다. HIPE는 내부상(internal phase)이 전체 에멀전 부피의 74% 이상을 차지하는 에멀전을 의미한다. PolyHIPE는 HIPE를 형판으로 활용하여 제조한 다공성 고분자를 의미한다. PolyHIPE의 전형적인 제조방법은, HIPE를 제조한 후, 내부상 및/또는 외상(external phase)에 용해되어 있는 단량체를 라디칼 중합시키는 방법이다. 따라서 PolyHIPE의 골격은 폴리스타이렌, 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 등으로 이루어진다. HIPE의 안정제로서는 분자 형태 계면활성제, 고체입자, 또는 계면활성제와 고체입자의 조합이 일반적으로 사용된다.

[0004] PolyHIPE는 일반적으로 두 가지 형태의 기공을 가지는데, 에멀전 방울의 틈에 의해 형성되는 보이드(void)와, 그보다 작으면서 보이드들을 연결해주는 윈도우(window)가 있다. 이러한 특이한 기공 구조에 의해 polyHIPE는 높은 투과율을 나타내며, 흡착재, 분리막, 촉매, 조직공학 소재 등으로 연구개발되고 있다.

[0005] 상기에 나타난 것과 같이 계면활성제를 사용하여 HIPE를 제조하는 방법은 외부상에 최대 30중량%를 차지할 정도로 다량의 계면활성제가 요구되며, PolyHIPE로부터 계면활성제 성분을 제거하기 위한 추가공정과 비용이 발생하는 문제점이 있었다.

[0006] 한편, Pickering HIPE는 안정화제로서 고체 입자를 사용하여 제조된 에멀전으로, 고체 입자가 유수 계면에 강하게 흡착되기 때문에 안정성이 우수하다. 고내상HIPE는 계면활성제로 안정화된 기존의 HIPE와 비교할 때 상대적으로 적은 양의 입자로 안정화 될 수 있다는 장점이 있으며, 고체 입자를 사용하면 polyHIPE에 물리적 특성을 추가 할 수 있는 장점을 나타낸다.

### 선행기술문헌

## 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국특허등록 제10-1981853호(2019.05.17)  
(특허문헌 0002) 한국특허공개 제10-2019-0054923호(2019.05.22)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 고내상 에멀전을 형판으로 하여 제조되기 때문에, 공극률이 높고 내열성이 우수하여 다양한 기술분야와 고온의 환경에 적용가능한 다공성 폴리이미드의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 목적은 아민 수용액에 폴리아미산염(poly(amic acid) salt)을 혼합하는 폴리아미산염 혼합단계, 상기 폴리아미산염 혼합단계를 통해 제조된 혼합물에 폴리이미드 분말을 투입하고 분산하는 폴리이미드 분산단계, 상기 폴리이미드 분산단계를 통해 제조된 분산액에 초음파를 조사하는 초음파 조사단계, 상기 초음파 조사단계를 통해 초음파가 조사된 분산액에 내부상 형성물질을 혼합하고 균질화하여 고내상 에멀전을 제조하는 고내상 에멀전 제조단계, 상기 고내상 에멀전 제조단계를 통해 제조된 고내상 에멀전을 동결건조하는 동결건조 단계 및 상기 동결건조 단계를 통해 동결건조된 고내상 에멀전을 가열하는 이미드화 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법을 제공함에 의해 달성된다.
- [0012] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 아민 수용액은 부피농도가 1 내지 3%인 것으로 한다.
- [0013] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 아민은 트리에틸아민인 것으로 한다.
- [0014] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리아미산염 혼합단계는 트리에틸아민 수용액 100 중량부에 폴리아미산염 1 내지 10 중량부를 혼합하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0015] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리이미드 분산단계는 상기 폴리아미산염 혼합단계를 통해 제조된 혼합물 100 중량부에 폴리이미드 분말 1 내지 10 중량부를 투입하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0016] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리이미드 분말은 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 증류수에 투입하고, 환류시킨 후 촉매와 탈수제를 가하고 환류시키는 과정으로 제조되는 것으로 한다.
- [0017] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 초음파 조사단계는 주파수가 20 내지 100 kHz인 초음파를 10 내지 120분 동안 조사하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0018] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 고내상 에멀전 제조단계는 상기 초음파 조사단계를 통해 초음파가 조사된 분산액과 내부상 형성물질을 부피비 30:70 내지 10:90으로 혼합하고 균질기를 이용하여 15000 내지 25000rpm의 속도로 균질화하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0019] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 내부상 형성물질은 사이클로헥세인으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0020] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 동결건조 단계는 상기 고내상 에멀전 제조단계를 통해 제조된 고내상 에멀전을 액체질소에 침지하여 동결한 후에, 동결건조기에 투입하고 -60 내지 -40℃의 온도로 건조하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0021] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 이미드화 단계는 상기 동결건조 단계를 통해 동결건조된 고내상 에멀전을 50℃의 온도에서 450℃까지 승온되도록 가열하는 과정으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0022] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 이미드화 단계는 80 내지 120℃의 온도에서 30분 내지 2시간, 180 내지 220℃의 온도에서 30분 내지 2시간, 280 내지 320℃의 온도에서 30분 내지 2시간 및 380 내지 420℃의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 가열하는 과정으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0023] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 이미드화 단계는 100℃의 온도에서 1시간, 200℃의 온도에서

1시간, 300℃의 온도에서 1시간 및 400℃의 온도에서 1시간 동안 가열하는 과정으로 이루어지는 것으로 한다.

[0025] 또한, 본 발명의 목적은 상기의 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 다공성 폴리이미드를 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.

[0026] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 다공성 폴리이미드는 공극률이 70% 이상이며, 열분해 온도가 500℃ 이상인 것으로 한다.

### 발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법은 고내상 에멀전을 형판으로 하여 제조되기 때문에, 공극률이 높고 내열성이 우수하여 다양한 기술분야와 고온의 환경에 적용가능한 다공성 폴리이미드를 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

### 도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 제조에 1을 통해 제조된 고내상 에멀전의 외관을 촬영하여 나타낸 사진이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 다공성 폴리이미드의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 3은 비교예 1 및 상기 실시예 2 내지 4를 통해 제조된 폴리이미드를 주사식전자현미경으로 촬영하여 나타낸 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0033] 본 발명에 따른 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법은 아민 수용액에 폴리아믹산염을 혼합하는 폴리아믹산염 혼합단계, 상기 폴리아믹산염 혼합단계를 통해 제조된 혼합물에 폴리이미드 분말을 투입하고 분산하는 폴리이미드 분산단계, 상기 폴리이미드 분산단계를 통해 제조된 분산액에 초음파를 조사하는 초음파 조사단계, 상기 초음파 조사단계를 통해 초음파가 조사된 분산액에 내부상 형성물질을 혼합하고 균질화하여 고내상 에멀전을 제조하는 고내상 에멀전 제조단계, 상기 고내상 에멀전 제조단계를 통해 제조된 고내상 에멀전을 동결건조하는 동결건조 단계 및 상기 동결건조 단계를 통해 동결건조된 고내상 에멀전을 가열하는 이미드화 단계로 이루어진다.

[0035] 상기 폴리아믹산염 혼합단계는 아민 수용액에 폴리아믹산염을 혼합하는 단계로, 아민 수용액 100 중량부에 폴리아믹산염 1 내지 10 중량부를 혼합하여 이루어지는데, 상기 폴리아믹산염은 안정제의 역할을 하여 고내상 에멀전이 제공될 수 있도록 하는 역할을 한다.

[0036] 상기와 같이 폴리아믹산염이 함유되지 않고 폴리이미드 분말만을 안정제로 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하는 과정을 진행하게 되면 고내상 에멀전의 제조가 곤란해진다.

[0037] 이때, 아민 수용액은 부피농도가 1 내지 3%인 것을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 아민은 트리에틸아민을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0038] 상기 폴리아믹산염의 함량이 1 중량부 미만이면 상기의 효과가 미미하며, 상기 폴리아믹산염의 함량이 10 중량부를 초과하게 되면 혼합물의 점도가 지나치게 증가하여 에멀전으로의 제조가 곤란해진다.

[0040] 상기 폴리이미드 분산단계는 상기 폴리아믹산염 혼합단계를 통해 제조된 혼합물에 폴리이미드 분말을 투입하고 분산하는 단계로, 상기 폴리아믹산염 혼합단계를 통해 제조된 혼합물 100 중량부에 폴리이미드 분말 1 내지 10 중량부를 투입하여 이루어지며, 폴리이미드 분말 2 내지 8 중량부를 투입하여 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.

[0041] 상기와 같이 폴리이미드 분말은 상기 폴리아믹산염과 함께 안정제의 역할을 하여 고내상 에멀전이 제공될 수 있도록 하는 역할을 하는데, 상기 폴리이미드 분말을 투입하지 않고, 폴리아믹산염 만을 안정제로 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하는 과정을 진행하게 되면 상기 동결건조 단계에서 진행되는 동결 및 건조의 과정에서 기

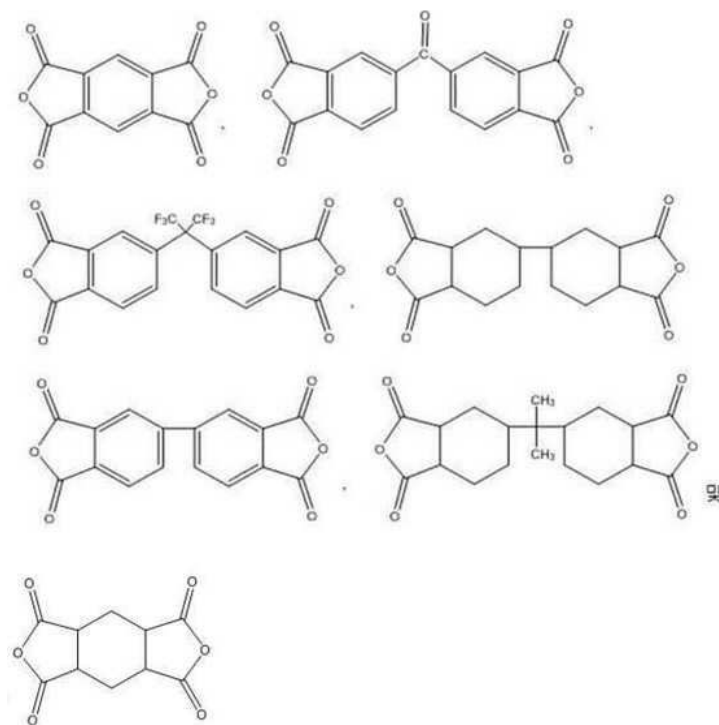
공구조가 붕괴될 수 있다.

[0042] 또한, 상기 폴리이미드 분말의 함량이 1 중량부 미만이면 상기의 효과가 미미하며, 상기 폴리이미드 분말의 함량이 10 중량부를 초과하게 되면 상기 혼합물에 폴리이미드 분말이 고르게 분산되지 못한다.

[0043] 상기 폴리이미드 분말은 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 증류수에 투입하고, 환류시킨 후 촉매와 탈수제를 가하고 환류시키는 과정으로 제조되는데, 더욱 상세하게는 질소 기체로 치환한 플라스크에 다이안하이드라이드와 다이아민을 분산매인 증류수에 분산시키고, 촉매 및 탈수제를 넣어준 뒤, 약 100℃에서 약 24시간 가량 환류하며 반응시킴으로써 합성될 수 있으며, 반응 혼합물을 여과한 후 증류수, 아세톤 또는 메탄올 등을 이용하여 세척하여 얻은 고체를 진공 건조시킴으로써 제조될 수 있다.

[0044] 또한, 상기 폴리아믹산염 혼합단계에서 혼합되는 폴리아믹산염은 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 유기용매 중에서 반응시켜 폴리아믹산을 제조한 후에 3차 아민 화합물을 가하여 중화시키는 과정을 통해 제조된다.

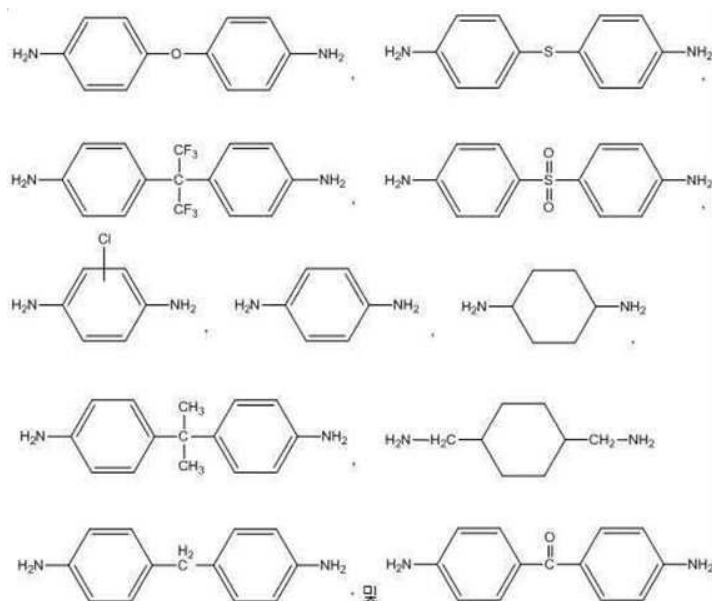
[0045] 상기의 폴리이미드 분말과 상기 폴리아믹산염의 제조과정에서 사용되는 다이안하이드라이드 화합물은 아래 화학식 구조를 나타낼 수 있으나, 이로 한정되지는 않는다.



[0046]

[0047] 또한, 상기의 폴리이미드 분말과 상기 폴리아믹산염의 제조과정에서 사용되는 다이아민 화합물은 아래 화학식 구조를 나타낼 수 있으나, 이로 한정되지는 않는다.





[0048]

[0050]

상기 초음파 조사단계는 상기 폴리이미드 분산단계를 통해 제조된 분산액에 초음파를 조사하는 단계로, 상기 폴리이미드 분산단계를 통해 제조된 분산액에 주파수가 20 내지 100 kHz인 초음파를 10 내지 120분 동안 조사하여 이루어진다.

[0051]

상기의 과정을 통해 이루어지는 초음파 조사단계를 거치면, 상기 분산액에 함유되어 있는 폴리이미드 분말의 평균직경이 10nm 내지 20 $\mu$ m로 조절된다.

[0052]

상기 분산액에 함유되어 있는 폴리이미드 분말의 평균직경이 상기의 범위와 같이 조절되지 않은 경우 폴리이미드 입자가 연속상에 균일하게 분산되지 못하여 고내상 에멀전의 안정화가 이루어지지 않는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기와 같이 초음파를 조사하여 폴리이미드 분말의 평균직경을 조절하는 것이 상 분리(phase separation)를 억제하여 분산상을 안정화하는데 효과적이다.

[0054]

상기 고내상 에멀전 제조단계는 상기 초음파 조사단계를 통해 초음파가 조사된 분산액에 내부상 형성물질을 혼합하고 균질화하여 고내상 에멀전을 제조하는 단계로, 상기 초음파 조사단계를 통해 초음파가 조사된 분산액과 내부상 형성물질을 30:70 내지 10:90으로 혼합하고 균질기를 이용하여 15000 내지 25000rpm의 속도로 5 내지 15 분 동안 균질화하는 과정으로 이루어진다. 이때, 상기 내부상 형성물질은 사이클로헥세인으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0055]

상기의 과정을 통해 제조되는 고내상 에멀전은 다공성 폴리이미드를 제조하는 과정에서 형판으로 작용하는데, 상기와 같이 고내상 에멀전을 형판으로 하여 제조되는 다공성 폴리이미드는 공극률이 높고 내열성이 우수한 물성을 나타낸다.

[0057]

상기 동결건조 단계는 상기 고내상 에멀전 제조단계를 통해 제조된 고내상 에멀전을 동결건조하는 단계로, 더욱 상세하게는 상기 고내상 에멀전 제조단계를 통해 제조된 고내상 에멀전을 금형에 구비된 일정 크기의 홈 투입한 후에, 이 금형을 액체질소에 침지하여 동결한 후에, 금형으로부터 분리하고 동결건조기에 투입하여 -60 내지 -40℃의 온도로 건조하는 과정으로 이루어진다. 이때, 상기의 과정을 통해 동결한 후에 동결건조기에 투입하는 과정에서 고내상 에멀전은 금형으로부터 분리하여 동결건조기에 투입하거나 또는 금형에 부착된채로 동결건조기에 투입할 수 있다.

[0058]

상기와 같은 조건에서 이루어지는 동결건조 단계에서는 고내상 에멀전 내에 폴리아믹산염과 폴리이미드 분말이 안정제로 작용하기 때문에, 기공구조가 붕괴되지 않고 일정한 형태를 유지할 수 있다.

[0060]

상기 이미드화 단계는 상기 동결건조 단계를 통해 동결건조된 고내상 에멀전을 가열하여 이미드화 하는 단계로, 상기 동결건조 단계를 통해 동결건조된 고내상 에멀전을 50℃의 온도에서 450℃까지 승온되도록 가열하는 과정으로 이루어지며, 80 내지 120℃의 온도에서 30분 내지 2시간, 180 내지 220℃의 온도에서 30분 내지 2시간, 280 내지 320℃의 온도에서 30분 내지 2시간 및 380 내지 420℃의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 가열하는 과정으로 이루어지는 것이 바람직하다.

- [0061] 상기의 과정으로 이루어지는 이미드화 단계를 거치면, 공극률이 높고 내열성이 우수한 다공성 폴리이미드가 제조된다.
- [0063] 이하에서는, 본 발명에 따른 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 다공성 폴리이미드의 물성을 실시예를 들어 설명하기로 한다.
- [0065] <제조예 1> 고내상 에멀전의 제조
- [0066] 트리에틸아민 수용액(부피농도 2%) 100 중량부에 폴리아믹산염 4 중량부를 투입하고 용해하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물 100 중량부에 폴리이미드 분말 5 중량부를 혼합하고 분산시켜 분산액을 제조하고, 상기 분산액에 초음파(20kHz)를 30분 동안 조사하고, 초음파가 조사된 분산액과 사이클로헥세인을 20:80의 부피비로 혼합한 후에 균질기를 이용하여 20,000rpm의 속도로 10분 동안 균질화하여 고내상 에멀전을 제조하였다.
- [0067] 상기 제조예 1을 통해 제조된 고내상 에멀전의 외관을 촬영하여 아래 도 1에 나타내었다.
- [0069] <제조예 2> 고내상 에멀전의 제조
- [0070] 상기 제조예 1과 동일하게 진행하되, 폴리아믹산염 6 중량부 및 폴리이미드 분말 1 중량부를 사용하여 고내상 에멀전을 제조하였다.
- [0072] <제조예 3> 고내상 에멀전의 제조
- [0073] 상기 제조예 1과 동일하게 진행하되, 폴리아믹산염 6 중량부 및 폴리이미드 분말 3 중량부를 사용하여 고내상 에멀전을 제조하였다.
- [0075] <제조예 4> 고내상 에멀전의 제조
- [0076] 상기 제조예 1과 동일하게 진행하되, 폴리아믹산염 6 중량부 및 폴리이미드 분말 5 중량부를 사용하여 고내상 에멀전을 제조하였다.
- [0078] <제조예 5> 고내상 에멀전의 제조
- [0079] 상기 제조예 1과 동일하게 진행하되, 폴리아믹산염 6 중량부 및 폴리이미드 분말 10 중량부를 사용하여 고내상 에멀전을 제조하였다.
- [0081] <제조예 6> 고내상 에멀전의 제조
- [0082] 상기 제조예 1과 동일하게 진행하되, 폴리아믹산염 2 중량부 및 폴리이미드 분말 5 중량부를 사용하여 고내상 에멀전을 제조하였다.
- [0084] <제조예 7> 고내상 에멀전의 제조
- [0085] 상기 제조예 1과 동일하게 진행하되, 폴리아믹산염 8 중량부 및 폴리이미드 분말 5 중량부를 사용하여 고내상 에멀전을 제조하였다.
- [0087] <제조예 8> 고내상 에멀전의 제조
- [0088] 상기 제조예 1과 동일하게 진행하되, 폴리아믹산염 6 중량부 및 폴리이미드 분말 5 중량부를 사용하고, 사이클로헥세인을 75 부피%로 혼합하여 고내상 에멀전을 제조하였다.
- [0090] <제조예 9> 고내상 에멀전의 제조
- [0091] 상기 제조예 1과 동일하게 진행하되, 폴리아믹산염 6 중량부 및 폴리이미드 분말 5 중량부를 사용하고, 사이클로헥세인을 85 부피%로 혼합하여 고내상 에멀전을 제조하였다.
- [0093] <실시예 1>
- [0094] 상기 제조예 1을 통해 제조된 고내상 에멀전을 금형에 구비된 가로 20mm×세로 20mm×깊이 20mm의 홈에 투입하고, 상기 금형을 액체 질소에 침지하여 동결한 후에, 동결된 고내상 에멀전을 금형으로부터 분리하고 동결건조기에 투입하여 -50℃의 온도로 건조한 후에 100℃의 온도에서 1시간 동안 가열하고, 200℃의 온도로 승온시킨 후에 1시간 동안 가열하고, 300℃의 온도로 승온시킨 후에 1시간 동안 가열하고, 400℃의 온도로 승온시킨 후에 1시간 동안 가열하는 과정으로 이미드화하여 다공성 폴리이미드를 제조하였다.
- [0096] <실시예 2>

- [0097] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 상기 제조예 2를 통해 제조된 고내상 에멀전을 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하였다.
- [0099] <실시예 3>
- [0100] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 상기 제조예 3을 통해 제조된 고내상 에멀전을 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하였다.
- [0102] <실시예 4>
- [0103] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 상기 제조예 4를 통해 제조된 고내상 에멀전을 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하였다.
- [0105] <실시예 5>
- [0106] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 상기 제조예 5를 통해 제조된 고내상 에멀전을 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하였다.
- [0108] <실시예 6>
- [0109] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 상기 제조예 6을 통해 제조된 고내상 에멀전을 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하였다.
- [0111] <실시예 7>
- [0112] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 상기 제조예 7을 통해 제조된 고내상 에멀전을 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하였다.
- [0114] <실시예 8>
- [0115] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 상기 제조예 8을 통해 제조된 고내상 에멀전을 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하였다.
- [0117] <실시예 9>
- [0118] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 상기 제조예 9를 통해 제조된 고내상 에멀전을 사용하여 다공성 폴리이미드를 제조하였다.
- [0120] <비교예 1>
- [0121] 트리에틸아민 수용액(부피농도 2%) 100 중량부에 폴리아믹산염 6 중량부를 투입하고 용해하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물에 초음파(20kHz)를 30분 동안 조사하고, 초음파가 조사된 분산액과 사이클로헥세인을 20:80의 부피비로 혼합한 후에 균질기를 이용하여 20,000rpm의 속도로 10분 동안 균질화하여 에멀전을 제조하고, 상기 에멀전을 금형에 구비된 가로 20mm×세로 20mm×깊이 20mm의 홈에 투입하고, 상기 금형을 액체 질소에 침지하여 동결한 후에, 동결된 에멀전을 금형으로부터 분리하고 동결건조기에 투입하여 -50℃의 온도로 건조한 후에 100℃의 온도에서 1시간 동안 가열하고, 200℃의 온도로 승온시킨 후에 1시간 동안 가열하고, 300℃의 온도로 승온시킨 후에 1시간 동안 가열하고, 400℃의 온도로 승온시킨 후에 1시간 동안 가열하는 과정으로 이미드화하여 폴리이미드를 제조하였다.
- [0123] 상기 실시예 1을 통해 제조된 다공성 폴리이미드의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하여 아래 도 2에 나타내었다.
- [0124] 아래 도 2에 나타낸 것처럼, asymmetric imide C=O stretching이  $1777\text{ cm}^{-1}$ , symmetric imide C=O stretching이  $1718\text{ cm}^{-1}$ , imide C-N stretching이  $1384\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰됨으로써 다공성 구조가 폴리이미드로 구성된 것을 알 수 있다.
- [0126] 또한, 상기 실시예 1 내지 9를 통해 제조된 다공성 폴리이미드의 공극률과 열분해온도를 측정하여 아래 표 1에 나타내었다.
- [0127] (단, 공극률은 AutoPore IV 9520 장비를 사용하여 분석하였으며, 열분해온도는 시료 중량의 10wt%가 분해되는 온도인  $T_{10}$  값을 측정하는 방법을 이용하였다.)

[0129] <표 1>

구분	폴리아믹산 함량	폴리이미드 분말 함량	사이클로헥세인 함량	공극률	열분해 온도 ( $T_{10}$ )
단위	중량부	중량부	부피%	%	℃
실시예 1	4	5	80	82	535
실시예 2	6	1	80	92	555
실시예 3	6	3	80	81	564
실시예 4	6	5	80	79	543
실시예 5	6	10	80	70	540
실시예 6	2	5	80	89	530
실시예 7	8	5	80	77	552
실시예 8	6	5	75	71	557
실시예 9	6	5	85	90	533

[0130]

[0131] 상기 표 1에 나타난 것처럼, 본 발명의 실시예 1 내지 9를 통해 제조된 다공성 폴리이미드는 공극률이 높고 열분해 온도가 500℃를 초과하기 때문에 내열성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0133] 또한, 상기 비교예 1 및 상기 실시예 2 내지 4를 통해 제조된 폴리이미드를 주사식전자현미경으로 촬영하여 아래 도 3에 나타내었다. {(a)비교예 1, (b)실시예 2, (c)실시예 3, (d)실시예 4}

[0134] 아래 도 3에 나타난 것처럼, 폴리이미드 분말이 함유되지 않은 비교예 1의 경우 기공구조가 붕괴된 것을 알 수 있다.

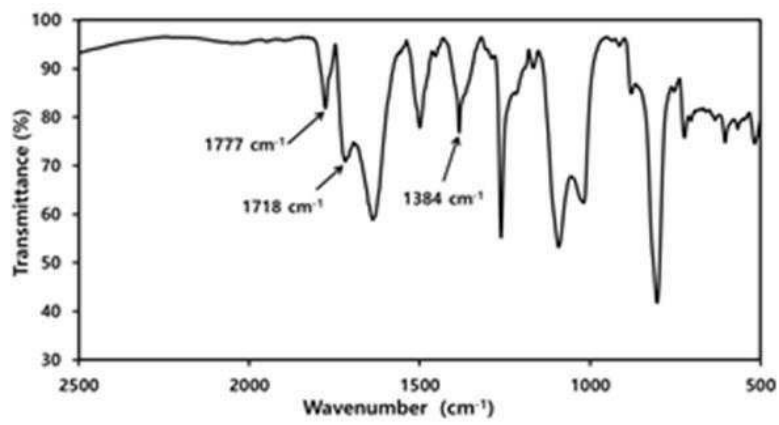
[0135] 따라서, 본 발명에 따른 고내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 제조방법은 고내상 에멀전을 형판으로 하여 제조되기 때문에, 공극률이 높고 내열성이 우수하여 다양한 기술분야와 고온의 환경에 적용가능한 다공성 폴리이미드를 제공한다.

## 도면

### 도면1



도면2



도면3

