



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0024246

(43) 공개일자 2016년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 9/16 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)

C08J 9/22 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0110843

(22) 출원일자 2014년08월25일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

한학수

서울특별시 송파구 올림픽로4길 40 7-209(잠실동, 우성아파트)

권진욱

경기도 안양시 동안구 관악대로 121 121동 2302호 (비산동, 삼성래미안아파트)

김진영

서울특별시 마포구 서강로 131 아이스페이스 오피스텔 1503호(노고산동)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 9 항

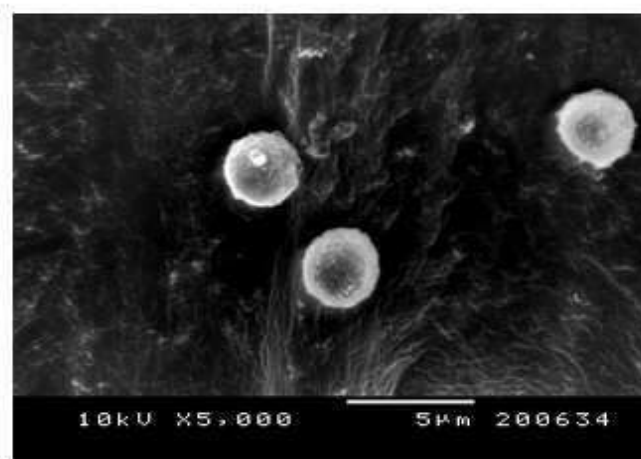
(54) 발명의 명칭 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 일실시예에 따른 폴리이미드 에어로젤 제조방법을 이용하면, 저온공정으로 제조가 가능하여 기존의 제조방법에 비해 시간과 에너지를 절약할 수 있고, 제작단가를 줄일 수 있으며, 나노크기의 기공을 가지면서 화학안정성, 단열 및 흡·탈착 특성이 뛰어난 마이크로 크기의 균일한 입자인 구형의 폴리이미드 에어로젤을 제조할 수 있다. 상기 구형의 폴리이미드 에어로젤은 뛰어난 물리적 특성으로 인하여 단열재, 약물전달 매체, 촉매 담지체 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0092926

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 고온 나노복합소재 기반 저/고온 성능증폭형 연료전지 및 수전해 복합 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2009.09.30 ~ 2015.09.29

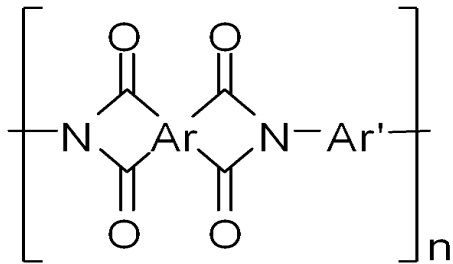
명세서

청구범위

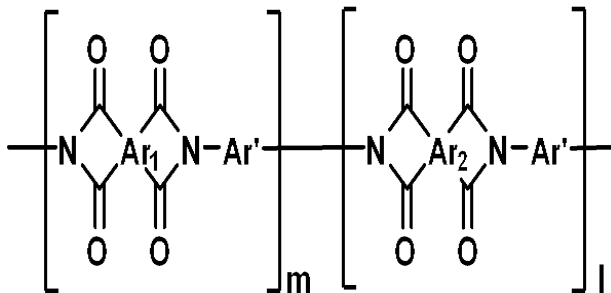
청구항 1

하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 중합체를 포함하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤.

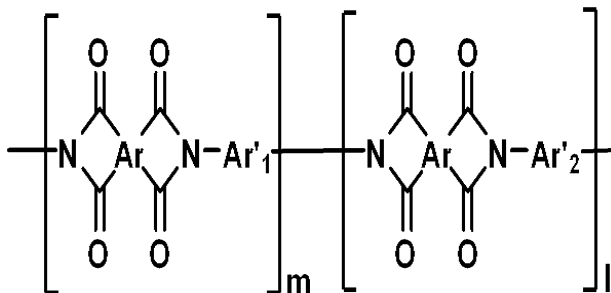
[화학식 1]



[화학식 2]



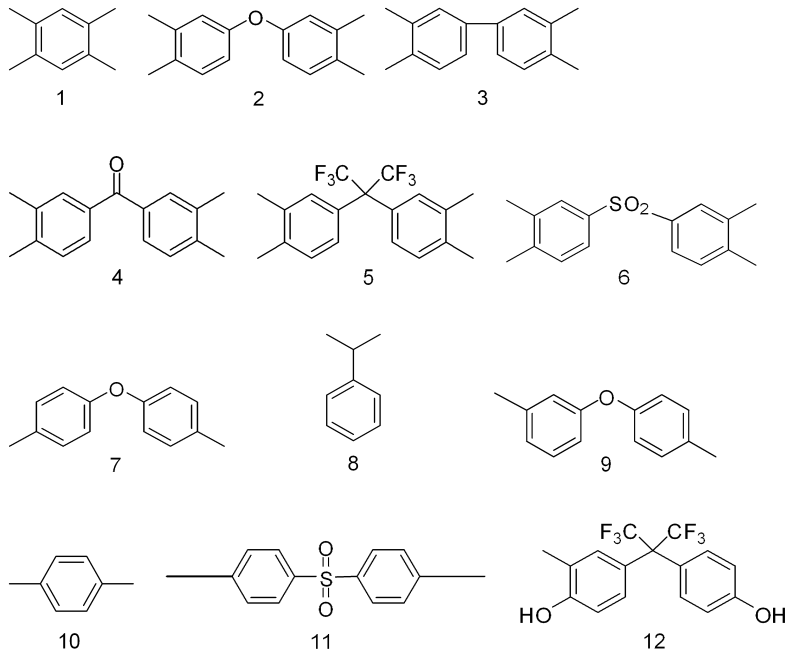
[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에서,

Ar, Ar₁, Ar₂는 하기 구조식 1 내지 6 중에서 선택된 1종 이상의 방향족이고, Ar', Ar'₁, Ar'₂는 하기 구조식 7 내지 12 중에서 선택된 1종 이상의 방향족이다.

n은 50 ≤ n ≤ 10000을 만족하는 정수이고, m은 25 ≤ m ≤ 10000을 만족하는 정수이고, l은 25 ≤ l ≤ 10000을 만족하는 정수이다.



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 중합체에서의 각 반복단위 사이의 몰비 m:1 은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5인 것을 특징으로 하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤.

청구항 3

(a) 유기극성 용매에 방향족 다이안하이드라이드와 방향족 다이아민을 반응시켜 폴리아믹산 전구체를 합성하는 단계;

(b) 오토클레이브(autoclave)의 내열용기에 상기 폴리아믹산 전구체를 넣고, 오토클레이브와 내열용기 사이에 비용매(nonsolvent)를 넣어 밀봉하는 단계;

(c) 상기 밀봉 후 200 내지 350 °C에서 단계적으로 경화한 뒤 건조하는 단계;를 포함하는 제1항에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

제 1항에 따른 상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 중합체에서의 각 반복단위 사이의 몰비 m:1 은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5인 것을 특징으로 하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 (a)단계에서 합성된 폴리아믹산 전구체의 고형분의 농도는 총 용액 대비 5 내지 50 중량% 인 것을 특징으로 하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 (a) 단계의 유기극성 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 (a) 단계의 방향족 다이안하이드라이드는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA), 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA) 및 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물(DSDA) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 (a) 단계의 방향족 다이아민은 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판(AHHFP), 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-ODA), 3,4'-옥시다이아닐린(3,4'-ODA), 1,4-페닐렌 다이아민(1,4-PDA), 4,4'-설포닐다이아닐린(4,4'-DDS) 및 다이아미노페닐메탄(MDA) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 (b)단계의 비용매(nonsolvent)는 아세톤(acetone) 또는 에틸 아세테이트(ethyl acetate)인 것을 특징으로 하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리아믹산 전구체 조성물을 에어로젤 형태로 제조하여 화학안정성, 단열 및 흡·탈착 특성이 뛰어나고, 나노 크기의 기공을 가지면서 마이크로 크기의 균일한 입자인 구형의 폴리이미드 에어로젤 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

에어로젤은 1930년대에 발견된 후 다양한 연구가 진행되었으며, 그 중 가장 보편적 형태인 실리카 에어로젤은 물리적 특성이 우수하여 항공우주 분야 및 건물 단열재, 신체장기 보관 및 운송 등의 의료용 장비, 약물 전달매체, 촉매의 담체, 저유전상수를 갖는 전기 절연막 등 에너지·환경·전기전자·우주·의료분야 등 광범위한 응용가능성을 가진 초경량 신소재이다.

[0003]

다만, 물리적 특성이 뛰어난 실리카 에어로젤을 제조하기 위해서는 미세기공이 파괴되지 않아야 하는데, 이를 방지하기 위해 실리카 에어로젤은 초임계 이산화 탄소를 이용한 건조법을 사용한다. 그러나 이러한 초임계 건조법은 높은 압력과 높은 온도가 요구되어 안전사고의 위험성이 있을 뿐만 아니라 오토클레이브 용기의 크기제한으로 연속적인 공정의 어려움이 있고 제작단가가 높다는 단점이 있다.

[0004]

이러한 문제를 해결하기 위하여 다양한 원료를 이용하여 에어로젤을 제조하는 연구가 이루어지고 있으며(특허 문헌 1, 특허문헌 2), 특히 폴리머를 이용하여 에어로젤을 제조하는 연구가 다양하게 시도되고 있다.(특허문헌 3)

[0005]

폴리이미드 수지는 고도의 내열성과 저열연성, 고강도가 요구되는 분야에서 각광받는 첨단 화학소재로써, 400℃ 이상의 고온에서도 분해되지 않는 화학구조를 지녔으며, 얇고 유연성까지 뛰어나 듀폰이 개발한 이래 우주항공·IT·자동차·반도체·디스플레이 등의 산업에 핵심소재로써 폭넓게 활용되고 있다. NASA 등에서는 폴리이미드를 이용한 에어로젤 sheet를 개발하였으나, 제작 방법상 폴리이미드 종류에 제한이 있으며, 초임계 이산화 탄소 건조방법을 사용하여, 제작 단가가 높을 뿐 아니라, 에어로젤을 약물 전달 매체 및 촉매 담체, 단열재로 이용하기 위해서는 sheet 형태가 아닌 particle 형태로 제작하는게 유리하다는 점에서 새로운 형태의 폴리이미드 에

어로젤의 개발이 요구된다.

[0006]

따라서 물리적 특성이 뛰어난 폴리이미드 물질을 이용하여 저온 공정을 이용하여 실리카 에어로젤을 대체 할 수 있는 나노 크기의 기공을 가지면서 마이크로 크기의 균일한 입자인 구형의 폴리이미드 에어로젤을 제조한다면 실리카 에어로젤 및 sheet 형태의 폴리이미드 에어로젤의 단점을 해결할 수 있을 것이라고 기대된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2012-0103646호

(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2010-0098905호

(특허문헌 0003) 미국특허 제7,074,880호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]

본 발명의 목적은 나노크기의 기공을 가지면서 화학안정성, 단열 및 흡·탈착 특성이 뛰어난 마이크로 크기의 균일한 입자인 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009]

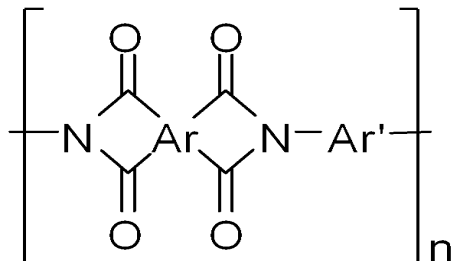
본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0010]

하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 중합체를 포함하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤을 제공한다.

[0011]

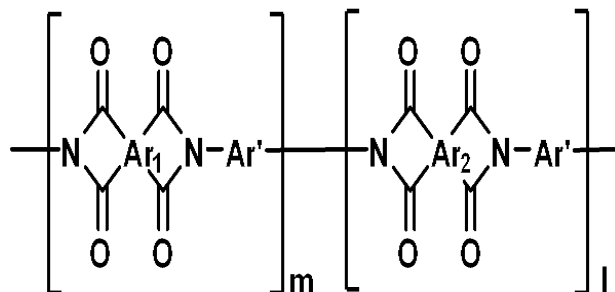
[화학식 1]



[0012]

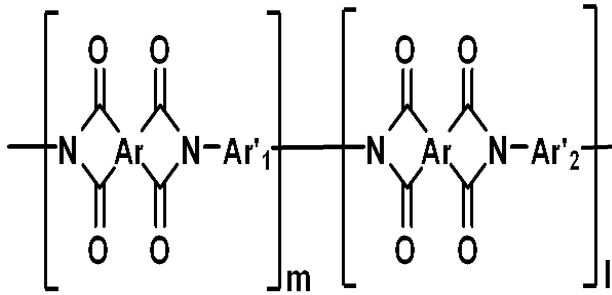
[0013]

[화학식 2]



[0014]

[0015] [화학식 3]



[0016]

[0017]

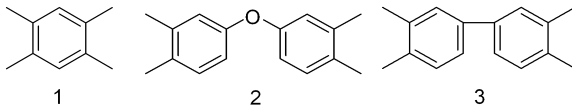
상기 화학식 1 내지 3에서,

[0018]

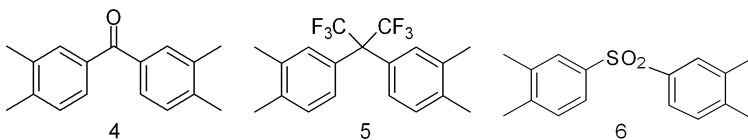
Ar, Ar₁, Ar₂는 하기 구조식 1 내지 6 중에서 선택된 1종 이상의 방향족이고, Ar', Ar'₁, Ar'₂는 하기 구조식 7 내지 12 중에서 선택된 1종 이상의 방향족이다.

[0019]

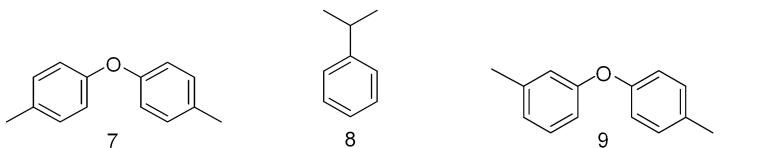
n은 50 ≤ n ≤ 10000을 만족하는 정수이고, m은 25 ≤ m ≤ 10000을 만족하는 정수이고, l은 25 ≤ l ≤ 10000을 만족하는 정수이다.



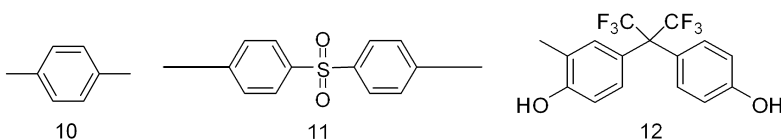
[0020]



[0021]



[0022]



[0023]

[0024]

상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 중합체에서의 각 반복단위 사이의 몰비 m:l 은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5 일 수 있다.

[0025]

본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0026]

상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 중합체를 포함하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤의 제조방법에 있어서,

[0027]

(a) 유기극성 용매에 방향족 다이안하이드라이드와 방향족 다이아민을 반응시켜 폴리아믹산 전구체를 합성하는 단계;

[0028]

(b) 오토클레이브(autoclave)의 내열용기에 상기 폴리아믹산 전구체를 넣고, 오토클레이브와 내열용기 사이에 비용매(nonsolvent)를 넣어 밀봉하는 단계;

[0029]

(c) 상기 밀봉 후 200 내지 350 °C에서 단계적으로 경화한 뒤 건조하는 단계;를 포함하는 나노 다공성 마이크로

구형의 폴리이미드 에어로겔의 제조방법을 제공한다.

- [0030] 상기 (a)단계에서 합성된 폴리아믹산 전구체의 고형분의 농도는 총 용액 대비 5 내지 50 중량% 일 수 있다.
- [0031] 상기 (a) 단계에서 유기극성 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0032] 상기 (a) 단계에서 방향족 다이안하이드라이드는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산 이무수물(6FDA), 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA) 및 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물(DSDA) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0033] 상기 (a) 단계에서 방향족 다이아민은 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판(AHHFP), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-ODA), 3,4'-옥시디아닐린(3,4'-ODA), 1,4-페닐렌 다이아민(1,4-PDA), 4,4'-설포닐디아닐린(4,4'-DDS) 및 다이아미노페닐메탄(MDA) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0034] 상기 (b)단계에서 비용매(nonsolvent)는 아세톤(acetone) 또는 에틸 아세테이트(ethyl acetate)일 수 있다.
- [0035] 기타 본 발명의 실시예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

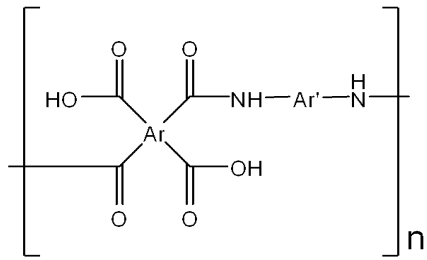
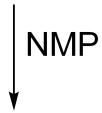
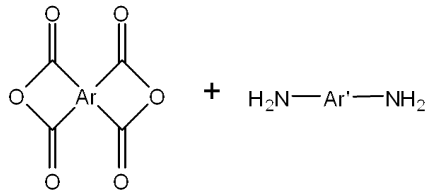
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 제조방법을 이용하면, 저온공정으로 제조가 가능하여 기존의 제조방법에 비해 시간과 에너지를 절약할 수 있고, 제작단가를 줄일 수 있으며, 나노 크기의 기공을 가지면서 화학안정성, 단열 및 흡·탈착 특성이 뛰어난 마이크로 크기의 균일한 입자인 구형의 폴리이미드 에어로겔을 제조할 수 있다. 상기 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔은 뛰어난 물리적 특성으로 인하여 단열재, 약물전달 매체, 촉매 담지체 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

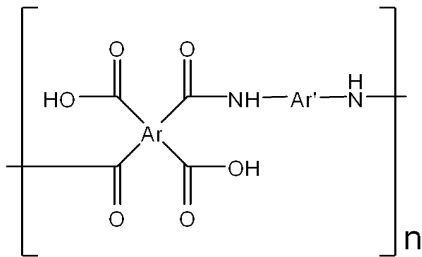
- [0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아믹산 전구체를 이용한 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 열중량 분석의 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 Particle size sidtribution을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔을 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 표면에 있는 나노 사이즈의 Pore를 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 비표면적 및 Porosity를 측정한 Data 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

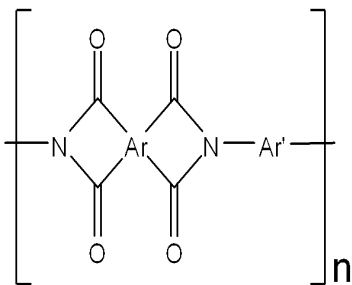
- [0038] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예 등에 한정되지 않는다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리이미드 에어로겔은 나노 크기의 미세 기공을 가지는 중합체를 포함하며, 마이크로미터 크기의 구형 입자이다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 폴리아믹산 전구체는 하기 반응식 1에 명시된 바와 같이 다이안하이드라이드의 양 말단의 링이 다이아민의 아민기와 반응하여 용액 상태의 폴리아믹산 전구체를 형성하게 되며, 이를 이용해 하기 반응식 2를 통한 이미드화 반응을 진행하여 탈수 축합반응을 통해 폴리이미드 중합체를 형성하게 된다.
- [0041] <반응식 1>



<반응식 2>

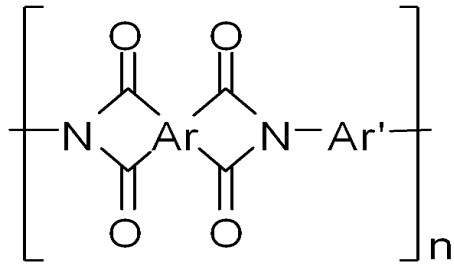


↓
Imidization



본 발명에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤은 폴리아믹산 전구체를 이용하여 제조되며 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 중합체를 포함할 수 있다.

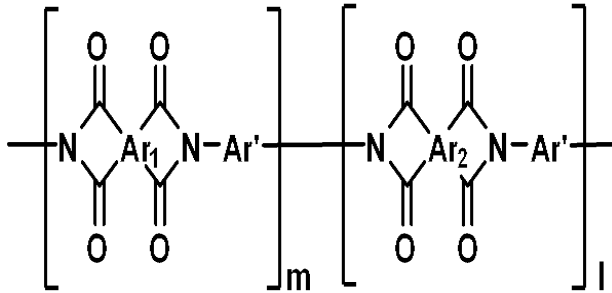
[화학식 1]



[0051]

[0052]

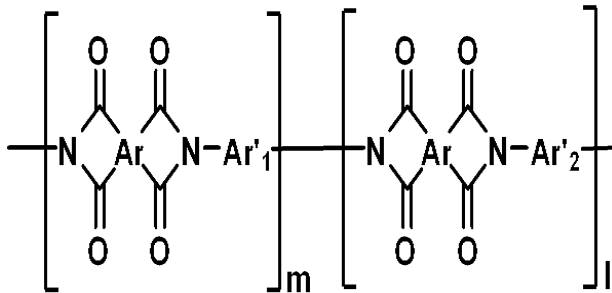
[화학식 2]



[0053]

[0054]

[화학식 3]



[0055]

[0056]

상기 화학식 1 내지 3에서,

[0057]

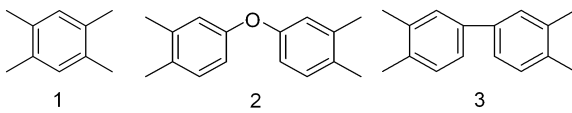
Ar, Ar₁, Ar₂의 구체적인 예는 하기 구조식 1 내지 6 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058]

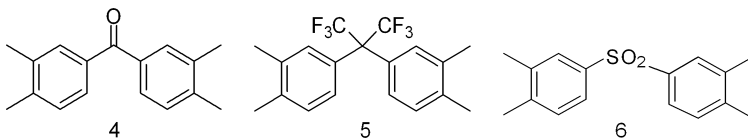
Ar', Ar'₁, Ar'₂의 구체적인 예는 하기 구조식 7 내지 12 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059]

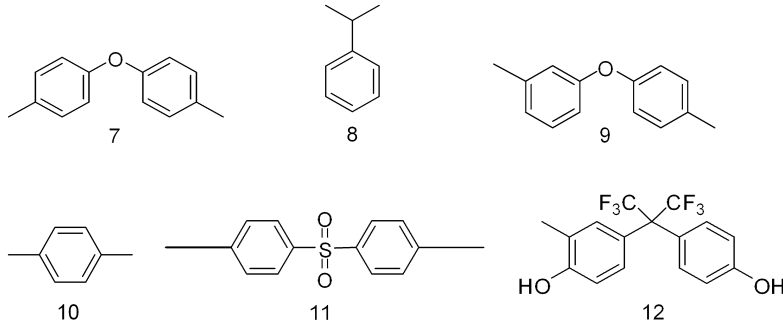
n은 50 ≤ n ≤ 10000을 만족하는 정수이고, m은 25 ≤ m ≤ 10000을 만족하는 정수이고, l은 25 ≤ l ≤ 10000을 만족하는 정수이다.



[0060]



[0061]



본 발명에 따른 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 중합체를 포함하는 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 제조방법은,

(a) 유기극성 용매에 방향족 다이안하이드라이드와 방향족 다이아민을 반응시켜 폴리아믹산 전구체를 합성하는 단계;

(b) 오토클레이브(autoclave)의 내열용기에 상기 폴리아믹산 전구체를 넣고, 오토클레이브와 내열용기 사이에 비용매(nonsolvent)를 넣어 밀봉하는 단계;

(c) 상기 밀봉 후 200 내지 350 °C에서 단계적으로 경화한 뒤 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

상기 화학식 2 내지 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리이미드 고분자에서의 각 반복단위 사이의 몰비 m:1 은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5인 것이 바람직하다.

상기 폴리아믹산 전구체의 고형분의 농도는 총 용액 대비 5 내지 50 중량%인 것이 바람직하다.

상기 유기극성 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF) 중에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 방향족 다이안하이드라이드는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA), 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA) 및 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물(DSDA) 중에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 방향족 다이아민은 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판(AHHFP), 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-ODA), 3,4'-옥시다이아닐린(3,4'-ODA), 1,4-페닐렌 다이아민(1,4-PDA), 4,4'-설포닐다이아닐린(4,4'-DDS) 및 다이아미노페닐메탄(MDA) 중에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 비용매(nonsolvent)는 낮은 기화온도를 가진 liquid 라면 모두 가능하나, 아세톤(acetone) 또는 에틸 아세테이트(ethyl acetate)인 것이 더욱 바람직하다.

상기 폴리이미드 에어로겔은 오토클레이브(autoclave)에 상기 폴리아믹산 전구체 및 비용매(nonsolvent)를 첨가한 후 밀봉하여 200 내지 350 °C에서 단계적으로 경화한 후, 건조하여 제조하는 것이 바람직하나, 특히 상기 밀봉 후 70 내지 90 °C 에서 45 내지 75 분, 130 내지 170 °C 에서 20 내지 40 분, 180 내지 220 °C 에서 20 내지 40 분, 230 내지 250 °C 에서 20 내지 40 분, 320 내지 380 °C 에서 100 내지 140 분 동안 단계적으로 경화한 후 건조하는 것이 바람직하다.

본 발명의 실시예에 따른 상기 폴리이미드 에어로겔의 크기는 3.5 내지 5.5 μm 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

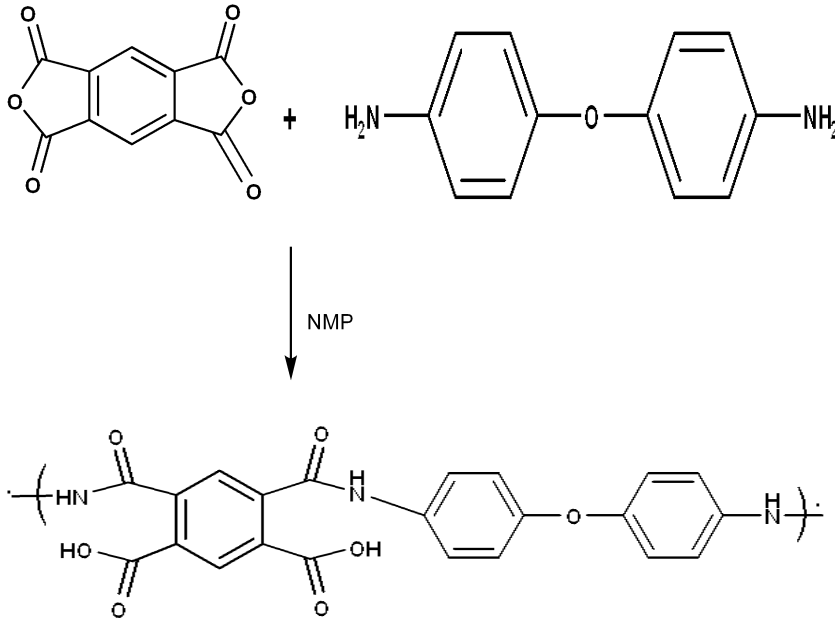
상기 폴리이미드 에어로겔의 비표면적은 90 내지 120 m^2/g , 기공율은 80 내지 90% 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

이하에서는 본 발명에 따른 구체적인 실시예, 제조예, 시험예, 평가예 등을 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예 등에 한정되지 않는다.

제조예 : 폴리아믹산 전구체의 제조

하기 반응식 3은 본 발명의 바람직한 일 실시예로서, 폴리아믹산 전구체를 합성하는 개략적인 과정을 나타내었다. 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline) 0.801g(3mmol)을 50 ml 삼각플라스크에 투입하고 10 ml의 극성 용매인 NMP 함께 투입하여 용해될 때까지 교반을 진행한다. 그 다음으로 피로멜리트산 이무수물(Pyromellitic dianhydride)를 동일 몰수인 0.873g(3mmol)을 넣고 0℃, 질소 분위기 하에서 24시간 동안 교반시킨다.

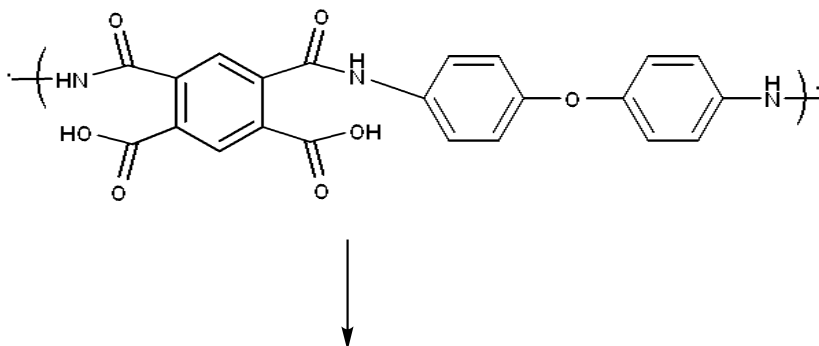
<반응식 3>

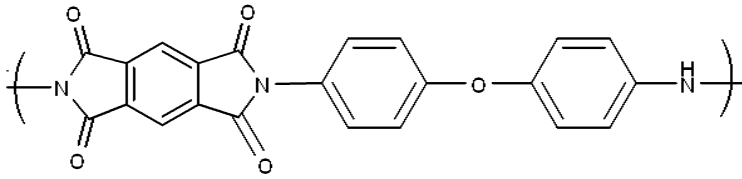


실시예 : 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤 제조

하기 반응식 4는 본 발명의 바람직한 일 실시예로서, 폴리아믹산 전구체를 이용한 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로젤을 제조하는 개략적인 과정을 나타내었다. 상기 제조예를 통해 합성한 폴리아믹산 조성물을 오토클레이브의 내열용기에 담은 후 오토클레이브와 내열용기 사이에 아세톤을 집어넣은 후 오븐에서 80℃에서 1시간, 150℃에서 30분, 200℃에서 30분, 250℃에서 30분, 350℃에서 2시간 동안 단계적으로 경화하여 에어로젤 형태로 폴리이미드 고분자를 합성하였다. 이후 에어로젤을 수거하기 위해 진공오븐에서 80℃에서 24시간 동안 건조하여 최종적으로 나노 크기의 기공을 가진 마이크로 크기의 구형 폴리이미드 에어로젤을 확보하였다.

<반응식 4>





[0090] 시험예. 열중량분석(Thermogravimetric analysis)

[0091] 본 발명의 폴리아믹산 전구체를 이용한 고기능성의 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 열적 안정성을 확인해 보기 위해 상온에서 800℃까지 열을 가해주며 질량 변화를 측정하는 열중량 분석을 실시하였다.

[0092] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아믹산 전구체를 이용한 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 열중량 분석의 결과를 나타낸 그래프이다. 이러한 결과를 통해 본 발명의 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 열적 특성은 고온에서도 상당히 높은 열적 안정성을 보이는 것을 확인하였다. 1% 중량 손실 온도가 520℃, 5% 중량 손실 온도가 580℃ 인 것을 볼 때, 본 발명의 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔은 열적 안정성이 상당히 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

[0093] 시험예. 동적 광산란 광도계 (dynamic light scattering)

[0094] 본 발명의 폴리아믹산 전구체를 이용한 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 Particle 사이즈를 측정하여 고분자 중합체 사슬간 유동성을 알아보기 위해 동적 광산란 광도계를 이용한 분석을 실시하였다.

[0095] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 Particle size sidtribution을 나타낸 것이다. 이러한 결과를 통해 본 발명의 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 크기는 3.5 ~ 5.5 마이크로 μm 로 균일한 형태의 particle을 가지고 있음을 확인할 수 있으며, 상당히 균 일하다는 사실을 유추할 수 있다.

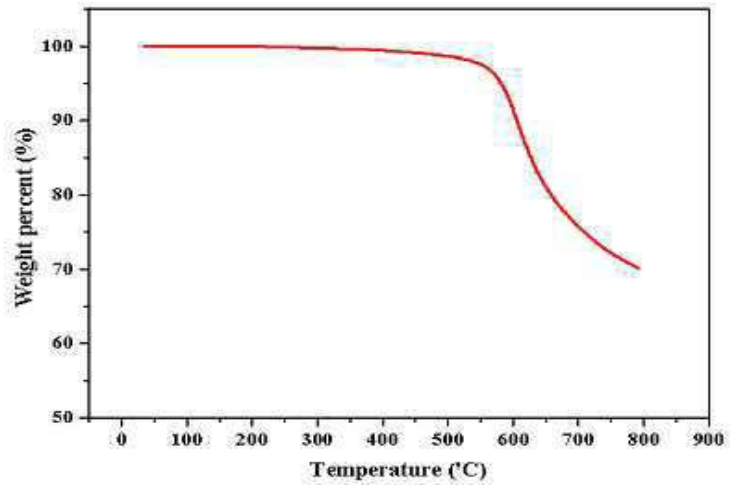
[0096] 평가예

[0097] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔을 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다. 이를 통해 본 발명의 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔은 마이크로 μm 크기이며 구형의 균일한 입자를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

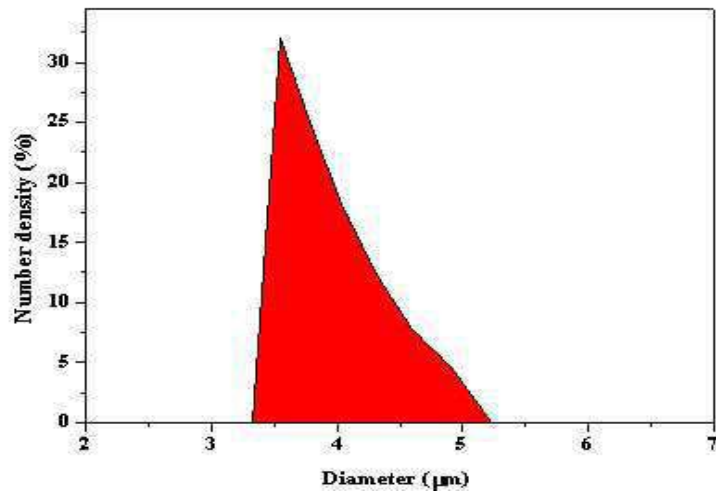
[0098] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 표면에 있는 나노 크기의 Pore를 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다. 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔의 비표면적 및 Porosity를 측정한 Data 이다. 이를 통해 본 발명의 나노 다공성 마이크로 구형의 폴리이미드 에어로겔은 80 내지 90%의 높은 기공율과 90 내지 120 m²/g 의 넓은 비표면적을 가지고 있어 물리적 특성이 우수함을 알 수 있다.

도면

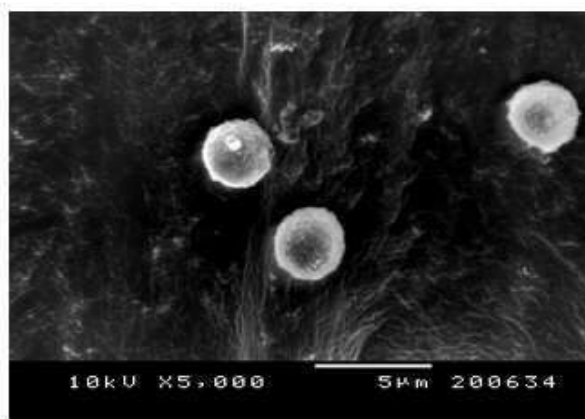
도면1



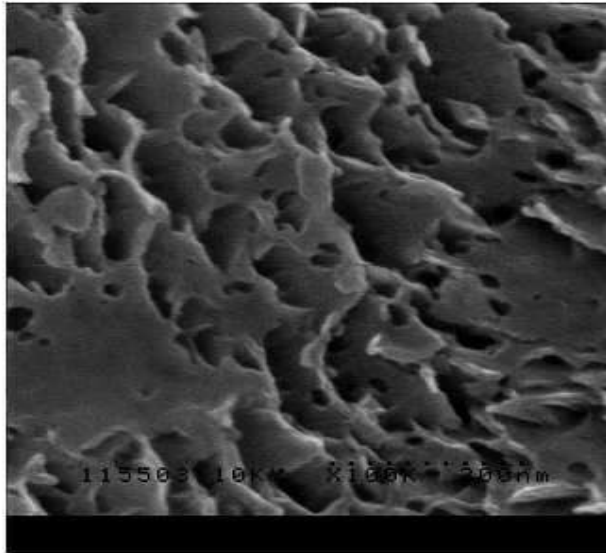
도면2



도면3



도면4



도면5

Porosity	Surface area
80.3 %	103.48 m ² /g