

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2019-0085426 (43) 공개일자 2019년07월18일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08K 9/06 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01) C08K 7/26 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(52) CPC특허분류 C08K 9/06 (2013.01) C08G 73/1067 (2013.01)		(72) 발명자 권용구 서울특별시 서초구 신반포로 137, 6동 202호(반포 동, 강남아파트)
(21) 출원번호	10-2018-0003544	여경복 서울특별시 마포구 망원로2길 103, 104동 406호(망원동, 망원1차대림아파트)
(22) 출원일자	2018년01월10일	(74) 대리인 김홍균
심사청구일자	2018년01월10일	

전체 청구항 수 : 총 5 항

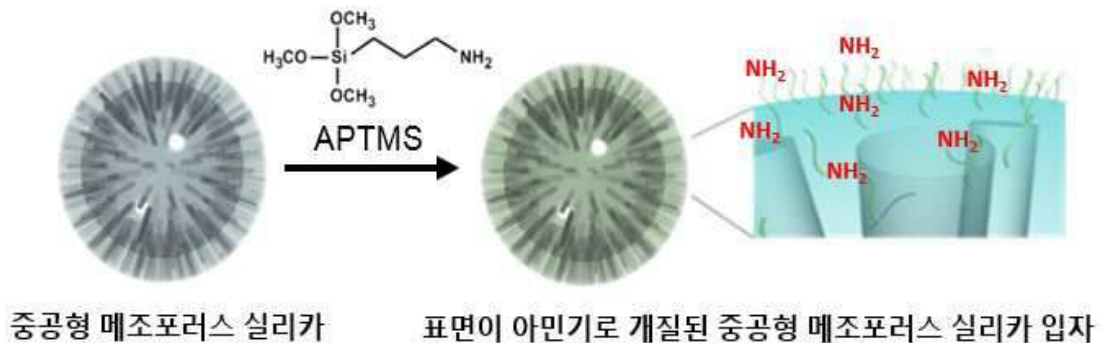
(54) 발명의 명칭 **표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함한 폴리 이미드 에어로젤의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함한 폴리이미드 에어로젤의 제조방법에 관한 것으로, 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 중공형 메조포러스 실리카 입자의 표면을 알콕시 실란(alkoxysilane)을 이용하여 아민기로 개질하는 단계; 유기 극성 용매에 방향족 다이안하이드라이드

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



(dianhydride)와 방향족 다이아민(diamine)을 반응시켜 폴리아믹산(Polyamic Acid) 전구체를 합성하는 단계; 상기 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 상기 폴리아믹산 전구체에 도입하여 혼성 전구체를 제조하는 단계; 상기 혼성 전구체에 이미드화 반응을 진행하여 폴리이미드 젤(gel)을 제조하는 단계; 상기 극성 용매를 비극성 용매로 치환하는 단계; 및 상기 폴리이미드 젤을 이산화탄소 초임계 건조를 통해 에어로젤을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함한 폴리이미드 에어로젤의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08J 3/075 (2013.01)

C08K 7/26 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

C08J 2205/026 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711050060

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 메조기공벽을 가지는 초경량, 초단열 탄소에어로젤의 제조 및 물성 규명

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계;

상기 중공형 메조포러스 실리카 입자의 표면을 알콕시 실란(alkoxysilane)을 이용하여 아민기로 개질하는 단계;

유기 극성 용매에 방향족 다이안하이드라이드(dianhydride)와 방향족 다이아민(diamine)을 반응시켜 폴리아믹산(Polyamic Acid) 전구체를 합성하는 단계;

상기 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 상기 폴리아믹산 전구체에 도입하여 혼성 전구체를 제조하는 단계;

상기 혼성 전구체에 이미드화 반응을 진행하여 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자가 포함된 폴리이미드 젤(gel)을 제조하는 단계;

상기 극성 용매를 비극성 용매로 치환하는 단계; 및

상기 폴리이미드 젤을 이산화탄소 초임계 건조를 통해 에어로젤을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함한 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알콕시 실란은 3-아미도프로필트리메톡시실란(APTMS) 및 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES)으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함한 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 방향족 다이안하이드라이드는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 피로멜리트산이무수물(PMDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA), 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA) 및 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물(DSDA)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함한 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방향족 다이아민은 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-ODA), 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판(AHHFP), 3,4'-옥시다이아닐린(3,4'-ODA), 4,4'-설포닐다이아닐린(4,4'-DDS), 1,4-페닐렌 다이아민(1,4-PDA), 다이아미노페닐메탄(MDA) 및 2,2'-다이메틸벤지딘(DMBZ)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함한 폴리이미드 에어로젤의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 기재된 제조방법으로 제조된 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함한 폴리이미드 에어로젤.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 단열재로써 활용될 수 있는 폴리이미드 에어로젤의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 초임계 건조 과정에서 표면이 아민기로 개질된 실리카 입자를 활용하여 수축이 적게 일어나고 기공성을 유지하는 폴리이미드 에어로젤의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 에어로젤(aerogel)은 미세 기공을 가지는 3차원 네트워크 형태의 물질로 넓은 표면적과 낮은 밀도, 열전도도, 유전률을 가지는 물질이다. 다공성 물질인 에어로젤은 단열성, 흡음성 등의 특성으로 유전 물질, 촉매, 우주 산업, 냉장고, 특히 단열재로써 유용하게 사용될 수 있다.
- [0004] 가장 보편적인 형태인 실리카 에어로젤과 같이 무기물로 이루어진 에어로젤과 그 외 유기물, 카본, 유-무기 하이브리드 물질을 응용한 에어로젤로 분류할 수 있다. 그 중, 실리카 에어로젤은 기계적 물성이 취약하여 산업, 일상적인 용도로 사용되기에 한계점이 있다. 에폭시, 이소시아네이트 등의 고분자 물질을 이용한 연구가 진행되고 있지만 상당한 열전도도 상승으로 인해 유기 에어로젤에 대한 연구가 다양하게 시도되고 있다.
- [0005] 폴리이미드를 이용한 유기 에어로젤에 대한 연구가 진행되고 있으나, 초임계 건조 과정에서 수축이 많이 일어나고 기공 특성이 감소하는 한계점이 있다. 폴리이미드 젤의 건조 과정에서 일어나는 수축을 감소시키기 위해 3차원 구조를 만들어 줄 수 있는 가교제의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 이에 상기한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 폴리이미드 에어로젤의 초임계 건조 과정에서 표면이 아민기로 개질된 실리카 입자를 도입하여 수축이 적게 일어나고 기공성을 유지하는 폴리이미드 에어로젤의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 중공형 메조포러스 실리카 입자의 표면을 알콕시 실란(alkoxysilane)을 이용하여 아민기로 개질하는 단계; 유기 극성 용매에 방향족 다이안하이드라이드(dianhydride)와 방향족 다이아민(diamine)을 반응시켜 폴리아믹산(Polyamic Acid) 전구체를 합성하는 단계; 상기 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 상기 폴리아믹산 전구체에 도입하여 혼성 전구체를 제조하는 단계; 상기 혼성 전구체에 촉매를 도입하여 이미드화 반응을 진행하여 폴리이미드 젤을 제조하는 단계; 상기 극성 용매를 비극성 용매로 치환하는 단계; 및 상기 젤화된 폴리이미드 중합체를 이산화탄소 초임계 건조를 통해 에어로젤을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 에어로젤의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 이때, 상기 알콕시 실란은 3-아미도프로필트리메톡시실란(APTMS) 및 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES)으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하다.
- [0011] 상기 방향족 다이안하이드라이드는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 피로멜리트산이무수물(PMDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산 이무수물(6FDA), 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA) 및 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물(DSDA)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 상기 방향족 다이아민은 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-ODA), 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판(AHHFP), 3,4'-옥시다이아닐린(3,4'-ODA), 4,4'-설포닐다이아닐린(4,4'-DDS), 1,4-페닐렌 다이아민(1,4-PDA), 다이아미노페닐메탄(MDA) 및 2,2'-다이메틸벤지딘(DMBZ)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하다.

[0013] 아울러 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함한 폴리이미드 에어로젤을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따라 표면이 아민기로 개질된 실리카 입자를 폴리이미드 에어로젤 공정 중에 도입하면 초임계과정에 서 발생하는 수축이 감소하여 수득율을 높일 수 있고, 기공 특성을 유지할 수 있다. 이에 따라 낮은 열전도도를 가지는 폴리이미드 에어로젤을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자가 폴리이미드 에어로젤 내에 위치하는 상태를 보여주는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope) 이미지를 나타낸 것이다.

도 2는 폴리이미드 에어로젤의 질소 흡탈착 등온선(N_2 adsorption-desorption Isotherm)을 나타내는 그래프이다.

도 3은 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS)을 이용하여 실리카 입자의 표면 개질을 시키는 반응을 나타내는 도면이다.

도 4는 표면이 아민기로 개질된 실리카 입자의 적외선 분광기 흡수 스펙트럼(Infrared spectrometer; FT-IR)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0020] 본 발명은 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 중공형 메조포러스 실리카 입자의 표면을 알콕시 실란(alkoxysilane)을 이용하여 아민기로 개질하는 단계; 유기 극성 용매에 방향족 다이안하이드라이드(dianhydride)와 방향족 다이아민(diamine)을 반응시켜 폴리아믹산(Polyamic Acid) 전구체를 합성하는 단계; 상기 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 폴리 아믹산 전구체에 도입하여 혼성 전구체를 제조하는 단계; 상기 혼성 전구체에 젤화가 일어나는 단계; 상기 극성 용매를 비극성 용매로 치환하는 단계; 및 상기 젤화된 폴리이미드 중합체를 이산화탄소 초임계 건조를 통해 에어로젤을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 에어로젤의 제조방법을 제공한다.

[0021] (a) 먼저, 중공형 메조포러스 실리카 입자를 준비/제조한다.

[0022] 상기, 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조는 구체적으로 다음과 같다.

[0023] 합성된 폴리스타이렌(0.5g), CTAB(0.8g) 그리고 증류수 (34ml)를 플라스크에 넣고 암모늄하이드록사이드 (1ml)와 에탄올 (14ml)를 추가하여 상온에서 반응을 시작한다. 그 다음에 TEOS(1.5ml)를 한방울씩 넣어주고 상온에서 3일동안 반응해준다. 생성물은 원심분리기에 넣고 에탄올과 증류수로 각각 세정하는 과정을 두번 진행한다. 이후 최종생성물은 동결건조를 통해 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조한다.

[0024] (b) 상기 중공형 메조포러스 실리카 입자를 에탄올 용매 존재 하에서 알콕시 실란을 이용하여 표면 개질시켜 표

면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조한다.

[0025] 이때, 상기 알콕시 실란으로 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS) 및 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES)으로 구성된 군에서 선택된 1종을 이용하여 표면 개질을 진행한다. 상기 알콕시 실란의 바람직하게 사용되는 양은 0.01 내지 1ml이며, 더욱 바람직하게는 0.1ml인 것이 좋다.

[0026] 도 3에는 구체적으로 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS)을 이용하여 표면 개질을 시키는 반응 과정을 나타내었다.

[0027] (c) 유기 극성 용매에 방향족 다이안하이드라이드와 방향족 다이아민을 반응시켜 상기 반응식 1로 표시되는 폴리아믹산 전구체를 합성한다. 이 단계에서 방향족 다이안하이드라이드와 방향족 다이아민의 몰비를 m+1:m으로 하여 말단에 다이안하이드라이드 그룹이 배치되도록 한다.

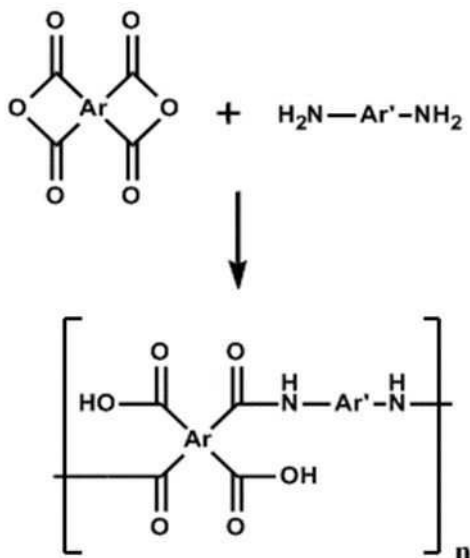
[0028] 상기 유기 극성 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF)로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.

[0029] 상기 방향족 다이안하이드라이드는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 피로멜리트산이무수물(PMDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산 이무수물(6FDA), 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA) 및 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물(DSDA)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 상기 방향족 다이아민은 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-ODA), 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판(AHHFP), 3,4'-옥시다이아닐린(3,4'-ODA), 4,4'-설포닐다이아닐린(4,4'-DDS), 1,4-페닐렌 다이아민(1,4-PDA), 다이아미노페닐메탄(MDA) 및 2,2'-다이메틸벤지딘(DMBZ)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

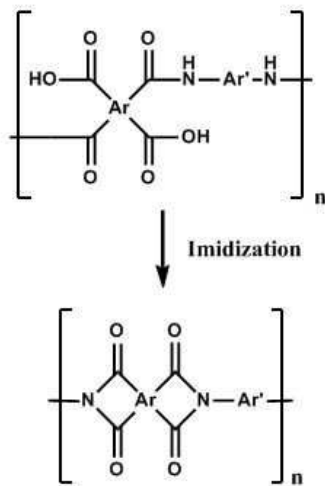
[0031] 이 단계에서 하기 반응식 1에 명시된 바와 같이 다이안하이드라이드의 안하이드라이드기와 다이아민의 아민기와 반응하여 용액 상태의 폴리아믹산 전구체를 형성하게 된다. 이어서 후술하는 바와 같이(하기 반응식 2 참조) 촉매를 이용해 이미드화 반응을 진행하여 탈수 축합 반응을 통해 폴리이미드 중합체를 형성하게 된다.

[0032] [반응식 1]



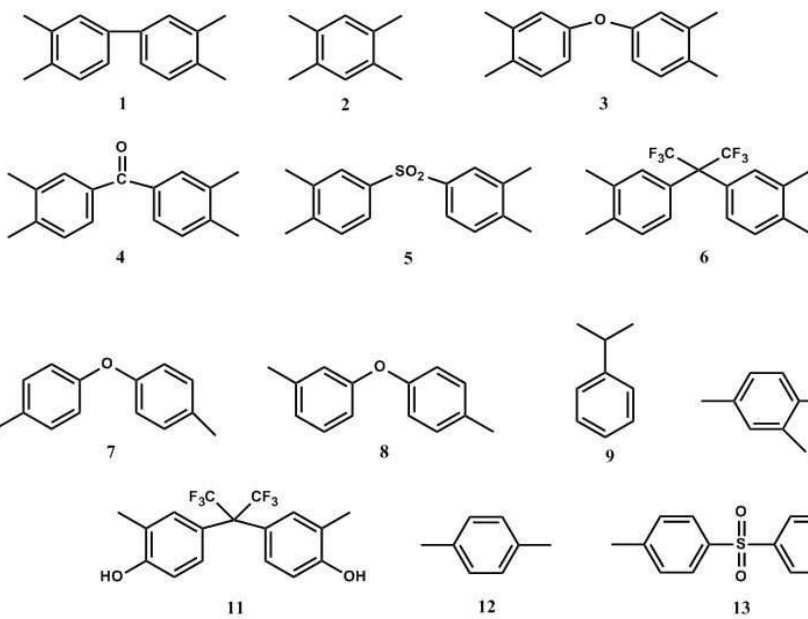
[0033]

[0034] [반응식 2]



[0035]

[0036] Ar은 하기 구조식 1 내지 6 중에서 선택된 1종 이상의 방향족이고, Ar'은 하기 구조식 7내지 13중에서 선택된 1종 이상의 방향족이다. 하지만 이에 한정되는 것은 아니다.



[0037]

[0038]

[0039] 상기 반응식 1, 2에서 n은 15 내지 30인 것이 바람직하다. 여기서 n이 15보다 작으면 고분자 사슬의 길이가 충분하지 않아 젤(gel)이 잘 형성되지 않으며, n이 30을 벗어날 경우, 에어로젤의 가장 큰 특성이 기공성인데, 고분자 사슬이 특정 이상으로 길어지면 유기물 부분(portion)이 많아져 에어로젤의 기공성이 부족해지는 문제가 발생한다.

[0040] (d) 상기 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 상기 폴리아믹산 전구체 용액에 넣어 혼성 전구체를 제조한다.

[0041] (e) 상기 혼성 전구체가 화학적으로 이미드화 반응할 수 있도록 하는 촉매로는 피리딘 1 내지 2ml가 사용될 수 있으며, 그 외에 1,4- diazabicyclo octane을 이미드화 촉매로 이용하는 것이 가능하다. 상기 이미드화 반응을 위해서 촉매를 이용하는 것 대신에 150 내지 200℃에서 열을 가하는 것도 바람직하다. 상기와 같이 이미드화 촉매를 이용하여 이미드화하고, 축합 반응으로 발생한 물을 제거하기 위하여 탈수제를 2 내지 3ml 사용한다. 상기 탈수제로는 무수아세트산 등의 지방족 산무수물이나 방향족 산무수물등을 사용 할 수 있고, 촉매로서는 트리에틸아민 등의 지방족 3급 아민류, 디메틸 아닐린 등의 방향족 3급 아민류, 피리딘, 이소퀴놀린, β-피콜린, γ-피콜린, 3,5-루티딘등의 복소환신 3급 아민류 등을 사용할 수 있으며, 그중 아세트릭 안하이드라나하이드를 사용

하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 반응을 통해 30분 내지 1시간 내에 폴리이미드 젤(젤화된 폴리이미드 중합체)이 제조된다. 상기와 같은 이미드화반응을 통하여 폴리아믹산이 전구체는 폴리미드로 이미드화 되며, 형태적으로는 젤(gel)화가 일어난다. 상기 폴리이미드 젤은 표면이 아민기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 포함하고 있다.

- [0042] (f) 초임계 건조를 하기 위해 상기 극성 용매를 비극성 용매로 용매를 치환한다. 상기 비극성 용매는 에탄올, 아세톤 및 헥산으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] (g) 상기 폴리이미드 젤을 이산화탄소 초임계 건조를 통해 에어로젤을 제조한다.
- [0044] 상기 (d) 단계에서 도입된 실리카 입자의 양은 폴리이미드 젤의 1 내지 20 중량%인 것이 바람직하다. 실리카 입자의 양이 1 중량% 미만인 경우에는 수축이 많이 일어나 기공 특성이 유지되지 않아 본 발명의 효과가 충분히 나타나지 않고, 20 중량% 초과인 경우에는 실리카 입자가 폴리이미드 에어로젤의 기공을 특정 이상으로 막아버려 열전도도가 상승할 요지가 있다.
- [0045] 상기 (c) 단계에서 합성된 폴리아믹산 전구체의 고형분의 농도는 총 용액 대비 5 내지 20 중량%인 것이 바람직하다. 폴리아믹산 전구체의 고형분의 농도가 총 용액 대비 5 중량% 미만인 경우에는 폴리 이미드 농도가 낮아 젤이 형성되기 어려울 수 있고, 20 중량% 초과인 경우에는 유기물 부분이 많아져 에어로젤의 기공성이 부족해질 수 있다.
- [0046] 상기 폴리이미드 에어로젤의 비표면적은 180 내지 300 m^2/g , 기공율은 80내지 90%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0050] [실시예 1]
- [0051] 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조하였다.
- [0052] 합성된 폴리스타이렌(0.5g), CTAB(0.8g) 그리고 증류수 (34ml)를 플라스크에 넣고 암모늄하이드록사이드 (1ml)와 에탄올 (14ml)를 추가하여 상온에서 반응을 시작한다. 그 다음에 TEOS(1.5ml)를 한방울씩 넣어주고 상온에서 3일동안 반응해준다. 생성물은 원심분리기에 넣고 에탄올과 증류수로 각각 세정하는 과정을 두번 진행한다. 이후 최종생성물은 동결건조를 통해 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조한다.
- [0053] 상기 제조된 중공형 메조포러스 실리카 입자 0.1g을 48시간 동안 물 1ml/에탄올 30ml 혼합 용매에 암모늄하이드록사이드 0.1ml와 APTMS 0.1ml를 넣어 표면을 아민기로 개질시켰다.
- [0054] 상기 암모늄하이드록사이드는 염기 조건을 형성시킴으로서, 실리카 표면의 하이드록시기가 APTMS와 반응하도록 유도하는 역할을 한다.
- [0055] 그 다음, 4,4'-옥시디아닐린(ODA) 0.53g(10.53mmol)을 둥근바닥플라스크에 투입하고 9.94ml의 극성 용매인 NMP와 함께 투입하여 용해될 때까지 교반을 진행하였다. 그 다음으로 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA)을 ODA보다 0.4mmol 많은 0.804g(10.93mmol)을 넣고, 질소 조건에서 24시간 동안 교반시켜 용액 상태의 폴리아믹산 전구체를 합성하였다.
- [0056] NMP 15.94 ml에 표면이 아민기로 개질된 실리카 입자 0.03g을 분산시켜 상기 준비된 폴리아믹산 전구체 용액에 도입하여 혼성 전구체를 제조하였다. 상기 제조된 혼성 전구체에 아세트안하이드라이드 2.066ml와 피리딘 1.768ml를 투입하고, 몰드에 넣고 이미드화 및 젤화를 진행하여 폴리이미드 젤을 제조하였다.
- [0057] 다음으로, 이산화탄소 초임계 건조를 하기 위해 극성 용매인 NMP를 순차적으로 비극성 용매인 에탄올로 치환하였다.
- [0058] 구체적으로, 상기 폴리이미드 젤에 극성용매인 NMP를 100% 넣어주고 24시간 단위로 NMP25% / 에탄올 75%, 다음 날 50%/50%, 그리고 에탄올 100% 순으로 이렇게 순차적으로 치환한다. 그 이후에 상기 폴리이미드 젤을 이산화탄소 초임계 건조를 하여 폴리이미드 에어로젤을 제조하였다. 초임계 건조 장비로는 50L 초임계 설비 (SCD-

AERO)을 사용하였다.

[비교예 1]

표면이 아민기로 개질된 실리카 입자가 아닌 중공형 메조포러스 실리카 입자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 에어로젤을 제조하였다.

[비교예 2]

실리카 입자를 넣지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 에어로젤을 제조하였다.

물성 평가

1. 밀도는 초임계건조 후의 폴리이미드 에어로젤의 질량(bulk weight)과 부피(bulk volume)를 계산하였다.

2. 수축률은 건조 전 후의 습윤 젤과 에어로젤의 부피 변화를 계산하였다.

3. 기공률은 폴리이미드의 밀도를 $1.42\text{g}/\text{cm}^3$ 라 가정한 상황에서 에어로젤의 밀도와 계산하였다.

4. 표면적은 BET(Brunauer, Emmett, Teller) 측정 방법으로 Tristar II를 이용하여 측정하였다.

상기 평가방법에 따라 비교예 1, 2와 실시예 1로 제조된 폴리이미드 에어로젤의 물성을 하기 표 1에 기재하였다.

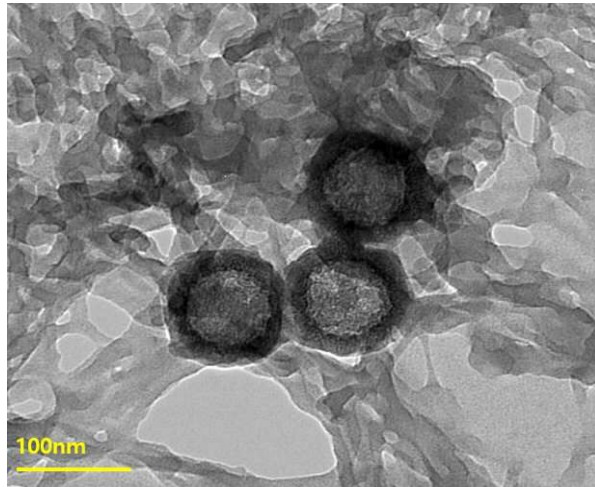
표 1

구분	밀도(g/cm^3)	수축률(%)	표면적(m^2/g)	기공률(%)
실시예1	0.102	15.2	272.11	92.8
비교예1	0.126	34.2	268.56	91.1
비교예2	0.168	61.8	210.14	88.2

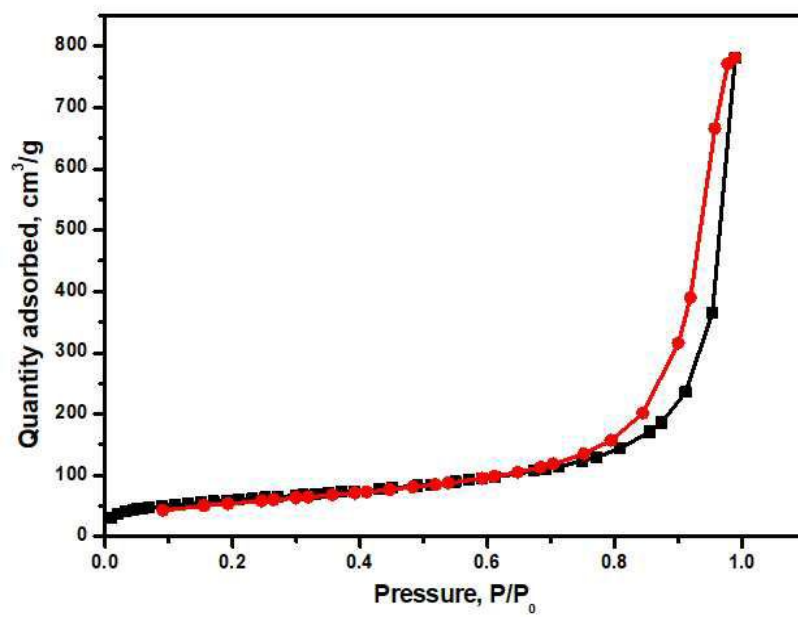
상기 표 1에서 볼 수 있듯이 실시예와 같이 표면이 아민기로 개질된 실리카를 폴리이미드 에어로젤에 도입했을 때 수축이 적게 일어나 기공 특성이 잘 유지된 것을 볼 수 있다. 이와 같이 기공 특성이 잘 유지되어 열전도도가 낮은 단열재를 제조할 수 있을 것이다.

도면

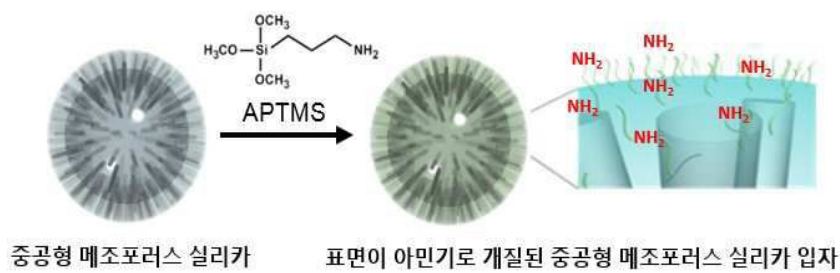
도면1



도면2



도면3



도면4

