



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0011515
(43) 공개일자 2008년02월05일

(51) Int. Cl.
B01J 20/10 (2006.01) C01B 33/14 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0071933
(22) 출원일자 2006년07월31일
심사청구일자 2006년07월31일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거동 산29
주식회사 태성환경연구소
울산 남구 무거동 623-6
(72) 발명자
정한모
울산시 남구 무거동 옥현주공APT 208동 1702호
김재훈
울산시 중구 복산동 191-10번지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인신세기

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 방향족 환을 포함하는 유기물질 흡착용 실리카 겔

(57) 요약

본 발명은 방향족 환을 가진 다공성 유기 실리카 겔을 유효성분으로 하는 오일과 같은 유기 화합물을 흡착하는데 사용되는 미세 기공 실리카 겔에 관한 것으로 방향족 또는 지환족 본체에 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 실리카 전구체를 계면활성제 존재하에 가수분해하고 탈수, 세척하여 제조되는 50nm 이하의 기공크기와 200~2000 m²/g 표면적을 갖는 비극성 휘발성 유기물질 흡착용 다공성 실리카 겔을 제공한다. 본 발명에 의하여 비극성 유기물질에 대한 흡착 특성이 양호하고 특히 공기 또는 고분자 중 혹은 수중에 분산된 오일성 유기물질을 흡착하여 제거할 수 있고 특히 고분자 중에 분산된 오일성 유기물질을 흡착하여 제거할 수 있는 실리카 겔 물질이 제공된다.

(72) 발명자

안진희

울산시 울주군 온양읍 망양리 445-10번지

김석만

울산시 남구 무거동 1235-11번지

문남구

울산시 남구 무거2동 842번지 무거현대APT 102동
704호

윤영호

울산시 남구 무거2동 570-5번지

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 또는 지환족 본체에 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 실리카 전구체를 계면활성제 존재하에 가수분해하고 탈수, 세척하여 제조되는 50nm 이하의 기공크기와 200~2000 m^2/g 표면적을 갖는 유기물질 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방향족 또는 지환족 실리카 전구체에 테트라알킬 오소실리케이트, 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 과 알콕시실릴알킬렌으로 이루어지는 군에서 선택된 무기 실리카 전구체 또는 유, 무기 혼성 실리카 전구체를 혼합하는 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리카 전구체에 1 내지 3개의 알콕시 기를 갖는 알콕시알킬실란, 알콕시알케닐실란, 알콕시아릴실란과 알콕시아르알킬실란으로 이루어지는 군에서 선택된 유기 실란을 전체 실리카 화합물에 대하여 40 중량% 이하를 더 혼합하는 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 방향족 또는 지환족 실리카 전구체가 방향족 환 1개 또는 2 개를 가지는 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 방향족은 1환 또는 2환 방향족이고 상기 지환족은 1환 또는 2환 방향족에 C1 내지 C10의 지방족이 결합된 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 방향족 또는 지환족 실리카 전구체가 1,3-비스(트리에톡시실릴)벤젠 또는 4,4'-비스(트리에톡시실릴)-1,1'-비페닐인 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 알콕시기는 C1 내지 C5의 치환되거나 치환되지 않은 알콕시이고 상기 알칸 또는 알킬렌은 각각 C1 내지 C5이 치환되거나 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고 상기 알킬과 알케닐은 각각 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이고 상기 아릴은 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이고 상기 아르알킬은 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 알콕시기는 C1 내지 C4의 치환되지 않은 알콕시이고 상기 알칸 또는 알킬렌은 각각 C1 내지 C3의 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고 상기 알킬과 알케닐은 각각 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이고 상기 아릴은 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이고 상기 아르알킬은 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 비극성 휘발성 유기 물질 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 9

제1항 또는 제2항의 실리카 겔을 유효성분으로 하는 고분자 중에 분산된 오일 성분 흡착제

청구항 10

제3항의 실리카 겔을 유효성분으로 하는 고분자 중에 분산된 오일 성분 흡착제

청구항 11

제3항에 있어서, 상기 방향족 또는 지환족 실리카 전구체가 전체 실리카 화합물에서 5중량% 이상인 흡착용 다공성 실리카 겔.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 방향족 환을 가진 다공성 유기 실리카 겔을 유효성분으로 하는 오일과 같은 유기 화합물을 흡착하는데 사용되는 미세 기공 실리카 겔에 관한 것이다.
- <2> 1992년 계면활성제를 주형으로 사용하여 졸-겔 방법으로 균일한 기공 크기 분포를 갖는 실리카 계 다공성 물질을 합성하는 방법이 보고된 이래로 이들 물질에 관한 많은 연구들이 수행되고 있다. 특히 이러한 다공성 실리카 계 물질들은 비표면적이 크고 비교적 환경적으로 안전성이 높아 흡착제로의 응용가능성이 크다.
- <3> 다공성 실리카 계 물질을 비극성 유기물질이나 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)의 흡착제로 사용하는 경우 몇 가지 문제점이 있다. 첫째, 이들 물질은 비극성이므로 흡착 방법으로 제거가 쉽지 않다. 둘째, 실리카 계 다공성 물질은 친수성을 가지므로 이들을 흡착제로 사용하는 경우 물을 우선적으로 흡착하는 성질을 가지므로, 물과 혼재하는 유기물을 선택적으로 흡착하는 물질로 이용하기에는 어려운 점이 있으며, 물에 의해 쉽게 구조가 분해되는 단점이 있다.
- <4> 본원발명의 일부 발명자들은 앞서 출원한 특허(대한민국 특허 출원번호 2005-60722)에서 공기 중의 휘발성 유기화합물의 흡착 제거 혹은 물에 분산되어 있는 기름 성분의 흡착 제거에 우수한 성능을 가지는 소수성이 증대된 다공성 유·무기 혼성 실리카 겔, 즉 유·무기 혼성 구조를 갖는 실리카 전구체를 유기실란과 공중합하여 제조한 유무기 혼성 실리카 겔의 제조와 응용에 관한 내용을 특허로 출원한 바 있다. 상기 발명에서 벤젠 환과 같은 방향족 환을 가진 유기실란을 사용하여 다공성 유·무기 혼성 실리카 겔에 방향족 환을 도입한 경우 휘발성 유기화합물의 흡착 제거 능력이 증대됨을 관찰하였으나, 유기실란을 과다하게 사용하는 경우 다공성 물질의 형성이 어려우므로 유·무기 혼성 구조를 갖는 실리카 전구체와 유기실란의 구성비를 두 성분 중 유기실란의 함량을 40 중량% 이하로 한정하였다.

<5>

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <6> 본 발명은 휘발성 유기화합물을 흡착하는데 사용될 수 있는 실리카 계 물질을 제공하기 위한 것이다.
- <7> 본 발명은, 또한, 고분자 재료 중에 포함된 휘발성 유기화합물을 제거하는데 사용되는 흡착제를 제공하기 위한 것이다.
- <8> 본 발명은, 또한, 수증 오일성분을 제거하는 데 사용되는 흡착제를 제공하기 위한 것이다.
- <9> 본 발명은 실리카 전구체 자체에 방향족 환을 포함시키는 경우, 이들 물질이 다량의 방향족 환을 실리카 겔의 구조에 도입할 수 있으면서 휘발성 유기화합물의 흡착 제거 능력이 우수함을 발견하고 본 특허를 출원하게 되었다.

발명의 구성 및 작용

- <10> 본 발명은 방향족 또는 지환족 본체에 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 실리카 전구체를 계면활성제 존재 하에 가수분해하고 탈수, 세척하여 제조되는 50nm 이하의 기공크기와 200~2000 m²/g 표면적을 갖는 유기물질 흡착용 다공성 실리카 겔을 제공한다. 상기 방향족 또는 지환족 실리카 전구체는 일반적으로 방향족 환 1개 또는 2 개를 가지고 상기 지환족은 일반적으로 1환 또는 2환 방향족에 C1 내지 C10의 지방족이 결합된다.
- <11> 경우에 따라서, 상기 방향족 또는 지환족 실리카 전구체에 테트라알킬 오소실리케이트, 4개 이상의 알

콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 과 알콕시실릴알킬렌으로 이루어지는 군에서 선택된 무기 실리카 전구체 또는 유, 무기 혼성 실리카 전구체를 더 혼합할 수 있다. 또한, 상기 실리카 전구체에 1 내지 3개의 알콕시 기를 갖는 알콕시알킬실란, 알콕시알케닐실란, 알콕시아릴실란과 알콕시아르알킬실란으로 이루어지는 군에서 선택된 유기 실란을 전체 실리카 화합물에 대하여 40 중량%이하를 더 혼합할 수 있다. 상기 알콕시기는 바람직하게는 C1 내지 C5의 치환되거나 치환되지 않은 알콕시이고 가장 바람직하게는 C1 내지 C4의 치환되지 않은 알콕시이고, 예를 들면, 메톡시 또는 에톡시이다. 상기 알칸 또는 알킬렌은 각각 C1 내지 C5의 치환되거나 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고 바람직하게는 각각 C1 내지 C3의 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고, 예를 들면, 각각 에탄 또는 에틸렌이다. 상기 알킬과 알케닐은 각각 C1 내지 C15의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이고 바람직하게는 각각 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이다. 상기 아릴은 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이고 예를 들면, 페닐, 벤질, 이미다졸릴 또는 피리딜이다. 상기 아르알킬은 C1 내지 C15의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 것으로 바람직하게는 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 것이다.

<12> 가수분해는 바람직하게는 산성촉매, 예를 들면 염산 존재하에 수행된다. 제조되는 다공성 실리카 겔은 50nm 이하의 기공크기 바람직하게는 2 내지 20nm 기공크기를 갖는다. 실리카 겔의 표면적은 바람직하게는 200~2000 m²/g 가장 바람직하게는 300~1500 m²/g 표면적을 갖는다.

<13> 본 발명에서 사용되는 방향족 환을 갖고 관능기 4개 이상의 실리카 전구체로서 대표적인 예는 1,3-비스(트리에톡시실릴)벤젠{1,3-bis(triethoxysilyl)benzene (BTSB)}, 4,4'-비스(트리에톡시실릴)-1,1'-비페닐{4,4'-bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl (BTSP)}등과 같이 방향족 환을 포함하는 유기 사슬의 양 끝에 알콕시 기가 부착된 구조를 가지는 것들이다.

<14> 방향족 환을 갖고 관능기 4개 이상의 실리카 전구체와 같이 혼합하여 사용될 수 있는 무기 실리카의 대표적인 예는 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS)이며, 유·무기 혼성 실리카 전구체의 대표적인 예는 1,2-비스(트리에톡시실릴) 에탄{1,2-bis(triethoxysilyl) ethane; BTSE}, 1,2-비스(트리에톡시실릴) 에틸렌{1,2-bis(triethoxysilyl) ethylene; BTSEY} 등이다. 방향족 환을 포함하지 않는 무기 실리카 전구체 또는 유·무기 혼성 실리카 전구체의 양은 바람직하게는 전체 실리카 전구체의 95중량% 이하 가장 바람직하게는 90중량% 이하를 사용한다.

<15> 상기 실리카 전구체는 하기의 관능기 4개 미만의 유기실란과 혼합하여 사용할 수 있다. 관능기 4개 미만의 유기실란으로 페닐트리에톡시실란{phenyltriethoxysilane ; PHES}, 벤질트리에톡시실란(benzyltriethoxysilane; BENZ), 페닐트리메톡시실란(phenyltrimethoxysilane; PHEN), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane; VES), n-펜틸트리에톡시실란(n-pentyltriethoxysilane; PES), n-옥틸트리에톡시실란(n-octyltriethoxysilane; OES), 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; NHM), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane; NHE), n-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란{n-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane; EN}, 2-(트리메톡시실릴에틸)피리딘{2-(trimethoxysilylethyl)pyridine; PYR}, n-(3-트리에톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸{n-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole; IMID}, 3-머캅토프로필트리메톡시실란(3-mercaptopropyltrimethoxysilane ;SHM), 3-머캅토프로필트리에톡시실란(3-mercaptopropyltriethoxysilane; SHE} 등이다.

<16> 유기실란을 혼합하는 경우에는 유기실란의 함량이 과다하면 다공성 물질의 형성이 어려우므로, 실리카 전구체와 유기실란의 구성비는 유기실란의 함량이 40 중량 % 이하이고 바람직하게는 20 중량% 이하이다.

<17> 기공 형성을 위한 주형 물질인 계면활성제는 비이온성 계면활성제 혹은 양이온 계면활성제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 비이온성계면활성제이고 대표적인 예는 P123, 즉 폴리(에틸렌옥사이드)-b-폴리(프로필렌옥사이드)-b-폴리(에틸렌옥사이드){poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide); EO₂₀PO₇₀EO₂₀}이다. 폴리(에틸렌옥사이드)-b-폴리(프로필렌옥사이드){poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)}와 같은 이 블록 화합물을 사용할 수도 있으며, 각 블록의 길이는 다양하게 변화시킬 수 있다. 이 밖에 기공의 크기를 증대시키기 위하여 트리메틸벤젠(trimethylbenzene)과 같은 물질을 함께 사용할 수도 있다.

<18> 본 발명의 개질된 실리카 겔은 비극성 유기물질의 흡착에 효과를 발휘한다. 본 발명의 실리카겔은 액체나 기체 혹은 고분자 재료 중의 휘발성 유기물질을 흡착하여 효과적으로 제거할 수 있다. 나아가서는 본 발명의 개질된 실리카 겔은 소수성으로 인하여 수중의 오일 성분을 흡착하여 제거하는 데 사용될 수 있다.

하기의 실시예에 의하여 본 발명을 예시하여 상세히 설명한다. 실시예에서 시료명의 마지막의 숫자는 실리카 전구체의 혼합비를 나타낸다.

실시예1

실시예1로서 시료명 BT는 다음 순서로 제조하였다.

(1) P123 4.0g를 1.6M HCl 150 mL와 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 상온에서 교반하여 녹인다.

(2) BTSE 8.5g을 투입하고 40℃를 유지하면서 24시간 동안 교반한다. 시료명 BT는 BTSE만을 사용한 것임을 나타낸다.

(3) 100℃를 유지한 고압솥에서 24시간 동안 숙성한 후, 생성된 다공성 물질을 거르고 40℃, 진공에서 건조한다.

(4) 계면활성제, P123를 제거하기 위해 제조한 다공성 물질 1g 당 200 mL의 에탄올에 분산하여 8시간 동안 환류시키고, 여과한 후 에탄올로 세척하고, 80℃에서 24시간 동안 진공 건조하였다.

실시예2

실시예2로서 시료명 BTBZ9505는 다음 순서로 제조하였다.

(1) P123 4.0g를 1.6M HCl 150 mL와 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 상온에서 교반하여 녹인다.

(2) BTSE 8.08g과 BTSE 0.42g을 투입하고 40℃를 유지하면서 24시간 동안 교반한다. 시료명 BTBZ9505는 BTSE와 BTSE를 중량비로 95:5로 혼합하여 사용한 것임을 나타낸다.

(3) 100℃를 유지한 고압솥에서 24시간 동안 숙성한 후, 생성된 다공성 물질을 거르고 40℃, 진공에서 건조한다.

(4) 계면활성제, P123를 제거하기 위해 제조한 다공성 물질 1g 당 200 mL의 에탄올에 분산하여 8시간 동안 환류시키고, 여과한 후 에탄올로 세척하고, 80℃에서 24시간 동안 진공 건조하였다.

실시예3 내지 5

BTSE를 10, 20과 30 중량%로 각각 달리하는 것을 제외하고는 실시예2와 동일한 방법으로 제조한다.

실시예6 내지 11

BTSE 대신에 BTSP를 각각 5, 10, 20, 30, 50, 70 중량% 사용하는 것을 제외하고는 실시예2와 동일한 방법으로 제조한다.

실시예12

BTSE 대신에 BTSP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 제조한다. 시료명 BP는 BTSP만을 사용한 것임을 나타낸다.

다공성 물질의 분석: 다공성 물질의 비표면적(S)은 마이크로메리틱스(Micromeritics)사의 ASAP 2020 모델을 사용하여 76K에서 상대증기압(p/p_0) 0.05~2.00 범위에서 질소의 흡착거동을 측정하여 BET 법으로 계산하였다. 기공의 부피(V_p)는 상대증기압 0.98에서 흡착된 부피로부터 계산하였다. 기공의 크기(M)는 $M = 4 V_p / S$ 라는 단순식을 사용하여 계산하였다. 측정 전에 시료는 70℃ 진공에서 1시간, 90℃ 진공에서 5시간 동안 건조하였다.

VOC 제거능 분석: 제조한 다공성 물질의 VOC 제거능은 다음 순서로 분석하였다.

(1) 4L 용량의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)로 만든 백에 제조한 다공성 물질 0.20g을 넣은 다음 순수 공기 4L를 주입한다.

(2) 액체상의 VOC 물질 2 μ L를 마이크로시린지(microsyringe)로 백에 주입하여 VOC의 공기 중 농도가 약 150ppm 전후인 시료를 만든 후 상온에서 24시간 방치한다.

(3) 기밀시린지(Gas tight syringe)를 사용하여 백 내부의 공기 1mL를 채취하여, FID 검출기가 부착된 기체 크로마토그래피(HP5890)로 VOC의 농도를 분석한다.

(4) 다공성 물질의 VOC 제거율은 흡착제가 투입되지 않은 표준 백 중의 VOC의 농도(C_0)와 흡착제가 투입된

백 중의 VOC의 농도(C_2)를 사용하여 다음 식 (1)로 계산하였다.

$$\text{제거율(\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (1)$$

<45> 순수 공기는 산소스크라버(oxygen scrubber)를 통과시켜 산소를 제거하고, 액체질소 온도를 유지한 포라팩-큐(Porapak-Q)가 충전된 흡착관을 통과시켜 펜탄 이하의 저비점 VOC들을 제거하고, 테낙스-티에이(Tenax-TA) 흡착관을 통과시켜 중비점 이상의 VOC들을 제거하여 제조하였다.

<46> **고분자 재료로 부터의 휘발성 유기화합물 발생 저감 효과 평가:** 폴리프로필렌계 고분자 복합재료인 PPF를 사용하여 다공성 유·무기 혼성 실리카 겔 물질의 고분자 재료로부터 발생하는 휘발성 유기화합물의 발생을 저감하는 능력을 다음과 같이 평가하였다. 여기서 PPF는 약 25 중량%의 탈크를 포함하며, 이 밖에 충격 강도 향상을 위한 성분, 산화방지제, 착색제, 제전방지제, 분산제 등을 포함하고 있다.

<47> (1) PPF와 실리카 겔 물질을 레오믹서(Rheomixer; Haake PolyLab System)를 사용하여 210℃에서 8분간 3회 용융혼합한다.

<48> (2) 혼합된 물질을 두께 3.2 mm로 210℃에서 압축 성형한 뒤, 성형된 물질 20g을 100℃로 유지한 1.5L의 유리 용기 속에 1시간 동안 방치한다.

<49> (3) 유리용기 속의 공기를 PET 백에 채취한 뒤, 이 공기 중의 휘발성 유기화합물 성분을 GC-MS (Varian)로 분석하였다.

<50> (4) 실리카 겔 물질에 의한 PPF의 휘발성 유기화합물 발생 저감효과는 GC 크로마토그램에서 관찰되는 휘발성 유기화합물에 의한 피크 면적을 이용하여 다음 식 (2)로 계산하였다. 여기서 S_1 은 실리카 겔 물질이 첨가되지 않은 표준시료, S_2 는 실리카 겔이 첨가된, 평가하고자 하는 시료에서 관찰되는 피크 면적들이다.

$$\text{저감 효과 (\%)} = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100 \quad (2)$$

<51> **측정결과:** 표 1에 본 발명에서 제조한 다공성 실리카 겔들의 비표면적, 기공 부피, 기공 크기들을 측정한 결과를 나타내었다. BTSB를 BTSE와 공중합 시킨 BTBZ 계의 경우 공중합한 BTSB의 양이 증가함에 따라 비표면적, 기공 부피, 기공 크기 값들 모두가 BT에 비해 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 BTSB가 딱딱한 방향족 고리의 양 끝에 반응에 참여하는 트리에톡시실릴기를 가지고 있기 때문에 이들이 공중합에 참여하여 규칙적인 다공성 물질을 형성하기가 쉽지 않음을 보여 준다. 또 BTSP를 BTSE와 공중합한 BTBP 계의 경우도 소량의 BTSP를 사용한 경우는 비표면적과 기공 부피 값이 감소하는 경향을 보이나, BTSP의 사용량이 많은 경우는 비표면적과 기공 부피 값이 다시 증가함을 볼 수 있다. 이것은 딱딱한 비페닐기가 양말단의 트리에톡시실릴 기를 연결하고 있는 경우도 규칙적인 다공성 구조의 형성이 쉽지는 않으나, 양 말단기 사이의 거리가 상대적으로 멀어서 BTSB 보다는 그 방해 정도가 작으며, BTSP가 다량 사용된 경우는 BTSP 자체가 규칙적인 다공성 구조 형성에 주도적으로 참여함을 보여 준다. 따라서, 표 1에서 많은 양의 BTSP를 공중합한 시료들은 BT에 비해 비표면적과 기공 부피 값의 감소가 크지 않음을 볼 수 있다.

<53> 표 2에서 BTBZ 계의 휘발성 유기화합물 제거율이 BT에 비해 프로피온알데히드와 프로피온산을 제외하고는 전반적으로 좋지 못함을 볼 수 있는데, 이것은 앞에서 기술한 바와 같이 BTSB의 공중합으로 규칙적인 다공성 구조가 감소하여 비표면적과 기공 부피가 감소함에 따른 결과로 생각된다. 그러나 BTBP 계의 경우는 공중합에 사용된 BTSP의 양이 증가함에 따라, 일부 예외는 있으나, 대체적으로 휘발성 유기화합물의 제거율이 감소했다가 증가하는 경향을 보인다. 초기의 감소는 앞의 BTBZ 계에서와 같이 비표면적과 기공 부피의 감소가 주요 원인으로 생각되나, BTBP5050, BTBP3070, BP 등에서 관찰되는 우수한 휘발성 유기화합물 제거율은 방향족 환을 다공성 구조의 골격에 도입하는 것이 휘발성 유기화합물의 흡착 제거에 긍정적으로 작용함을 보여준다. 이것은 방향족 고리를 다공성 구조의 골격에 도입하는 경우 이들이 표면에 노출되면서 분자 수준에서 소수성을 갖는 부분과 친수성을 갖는 부분이 섞여 존재하면서 휘발성 유기화합물의 흡착 에너지를 낮추어 주기 때문으로 생각된다.

<54> 표3에 앞의 실험 방법에서 기술한 방법으로 PPF로부터 발생한 휘발성 유기화합물 성분들을 GC로 분석한 크로마토그램을 도시하였는데, 다양한 휘발성 유기화합물 성분들이 발생하고 있음을 볼 수 있으며, 주로 체류 시간이 25분에서 35분인 영역에서 많은 휘발성 유기화합물들이 검출되고 있음을 볼 수 있다. 표3에서 휘발성 유

기화합물들에 의한 피크 면적이 다공성 물질들을 투입하지 않은(하지만 용융혼합, 압축성형 등의 열이력은 동일하게 주어진) 표준시료와 비교하면 BT를 3 phr 투입한 경우는 약간 증가함을, BTBP5050을 3 phr 투입한 경우는 많이 감소함을 관찰할 수 있다.

<55>

상기 결과로부터 앞의 식 (2)를 사용하여 전체적인 휘발성 유기화합물 저감효과를 계산한 결과를 표 4에 나타내었다. 표 4에서 시료명은 사용한 다공성 물질의 사용량과 종류를 나타낸다. 예를 들면, 3BTBP3070은 BTBP3070 3 phr이 휘발성 유기화합물 제거를 위해 투입된 시료임을 나타낸다. 표 4에서 BTBP5050 혹은 BTBP3070을 3 phr 투입하는 경우 40% 이상의 우수한 휘발성 유기화합물 제거 능력을 가짐을 볼 수 있으며, 유·무기 혼성 다공성 실리카 겔의 종류에 따라 이들을 3 phr 투입한 경우 휘발성 유기화합물의 흡착 제거 정도가 BTBP5050 > BTBP3070 > BTBP7030 > BT의 순서로 감소하여 BT를 사용한 경우는 오히려 휘발성 유기화합물의 발생량이 증가함을 볼 수 있다. 이러한 휘발성 유기화합물 제거 능력의 상대적인 순서는 표 2의 결과들과 대체적으로 비슷하나 일부 차이점들이 있다. 이러한 차이점은 다공성 물질들을 고분자와 용융 혼합하여 사용하는 경우는 단순히 공기 중의 휘발성 유기화합물들을 흡착 제거할 때와는 달리 추가의 인자들이 복잡한 영향을 주기 때문으로 생각된다. 즉, 다공성 물질들과 재료의 혼화성이 고려되어야 하며, 또 대부분의 휘발성 유기화합물들이 용융 가공 공정 중에 열분해에 의해 발생되므로 이 열분해 과정에 다공성물질들이 촉매로 작용할 가능성도 검토되어야 한다. 따라서 표 4의 결과에서 BT의 경우 휘발성 유기화합물(Phytol: 체류시간 26.803min, Decane: 체류시간 28.809min, 1,1'-bicyclopentyl: 체류시간 31.405min, 2-ethyl decanol: 체류시간 31.783min, Decahydro-2-methyl naphthalene: 체류시간 33.583min)의 전체적인 발생량이 오히려 증가하는 것은 BT에는 상대적으로 작은 양의 유기 세그먼트가 포함되어 고분자와의 혼화성이 떨어지며, 용융 혼합 과정 중 열분해에 의한 휘발성 유기화합물의 발생을 증가시키는 촉매작용을 함을 보여 준다. 또, 표 4에 앞의 표3의 GC 크로마토그램에서 비교적 큰 피크를 보였던 몇 가지 대표적인 휘발성 유기화합물들의 저감효과를 앞의 식 (2)로 계산하여 앞에서 기술한 전체 저감효과와 함께 나타내었는데, 대체적으로 각 성분의 저감정도는 전체 저감정도와 비슷한 경향으로 변화하고 있음을 볼 수 있으나, 일부 예외들도 관찰된다. 이것은 앞에서 기술한 바와 같이 대부분의 휘발성 유기화합물들이 용융 공정 중 열분해에 의해 발생되므로 다공성 물질에 의한 흡착, 열분해 촉진에 의한 생성 정도가 휘발성 유기화합물의 종류에 따라 다르기 때문으로 생각된다.

표 1

<56>

다공성 물질의 표면 및 기공 특성

시 료	표 면 적 (m^2/g)	기공 부피 (cm^3/g)	기공 크기 (nm)
실시예1 BT	845	2.02	9.6
실시예2 BTBZ9505	492	1.65	13.4
실시예3 BTBZ9010	380	1.32	13.9
실시예4 BTBZ8020	292	0.90	12.4
실시예5 BTBZ7030	348	0.82	9.4
실시예6 BTBP9505	352	0.99	10.0
실시예7 BTBP9010	345	1.07	12.1
실시예8 BTBP8020	459	1.30	11.3
실시예9 BTBP7030	744	1.82	9.8
실시예10 BTBP5050	679	1.85	10.9

실시예11 BTBP3070	659	1.63	9.9
실시예12 BP	694	1.59	9.2

표 2

<57>

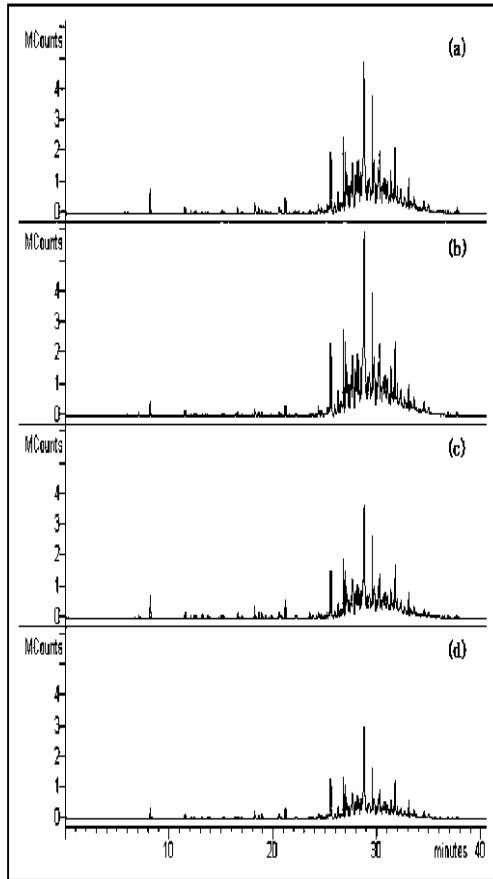
다공성 물질의 공기 중 휘발성 유기화합물 제거율

시료	제거율 (%)					
	벤젠	톨루엔	프로피온알데히드	프로피온산	이소부틸알코올	메틸이소부틸케톤
실시예1 BT	48.5	80.6	27.9	97.3	89.2	91.4
실시예2 BTBZ9505	36.1	60.1	54.0	99.1	72.8	82.6
실시예3 BTBZ9010	39.1	55.7	58.5	99.1	58.6	55.2
실시예4 BTBZ8020	37.8	55.8	36.0	98.3	48.2	44.2
실시예5 BTBZ7030	31.0	59.2	39.7	96.2	50.9	60.9
실시예6 BTBP9505	32.5	49.9	44.9	97.7	73.9	63.1
실시예7 BTBP9010	41.5	58.1	47.2	97.7	67.3	51.7
실시예8 BTBP8020	42.7	62.1	57.0	98.6	80.9	80.9
실시예9 BTBP7030	57.7	79.8	63.0	98.5	94.4	99.1
실시예10 BTBP5050	63.8	88.2	64.1	98.7	94.7	99.2
실시예11 BTBP3070	66.2	92.9	65.6	98.9	95.3	99.3
실시예12 BP	66.2	89.5	66.2	97.9	94.2	99.4

표 3

PPF로부터 발생한 휘발성 유기화합물을 분석한 GC 크로마토그램:

(a) 표준시료, (b) 3BT, (c) 3BTBP7030, (d) 3BTBP5050.



<58>

표 4

<59> 다공성 물질의 PPF로부터의 휘발성 유기화합물 발생 저감 효과

시료	저감효과 (%)					
	전체	Phytol *	데칸	1,1'-비사이클로펜틸	2-에틸데칸올	데카하이드로-2-메틸나프탈렌
3BT	-11.5	-11.5	-19.0	-17.7	-15.3	-8.0
3BTBP7030	30.6	29.6	27.6	30.3	25.2	29.8
3BTBP5050	53.6	52.8	42.3	55.9	45.8	54.7
1BTBP3070	41.9	45.3	40.4	38.0	41.0	28.4
2BTBP3070	44.4	48.9	43.8	35.2	42.2	28.9
3BTBP3070	45.2	55.4	37.8	35.3	36.8	19.4

<60>

*3,7,11,15-테트라메틸-2-헥사데센-1-올(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol)

발명의 효과

<61>

본 발명에 의하여 비극성 유기물질에 대한 흡착 특성이 양호하고 특히 공기 또는 고분자 재료 중 휘발성 유기화합물 혹은 수중에 분산된 오일성 유기물질을 흡착하여 제거할 수 있는 실리카 겔 물질이 제공된다.