



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월02일

(11) 등록번호 10-1502109

(24) 등록일자 2015년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 79/02 (2006.01) B01J 20/282 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01) C08K 7/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0088324

(22) 출원일자 2013년07월25일

심사청구일자 2013년07월25일

(65) 공개번호 10-2015-0012614

(43) 공개일자 2015년02월04일

(56) 선행기술조사문헌

APPL. CHEM. ENG., VOL. 23, NO. 4, AUGUST
2012, 383-387*

2010 NETL CO2 CAPTURE TECHNOLOGY MEETING
SHERATION STATION SQUARE, PITTSBURGH, SEPT.
13-17, 2010*

ENERGY ENVIRON. SCI., 2011, 4, 444-452

CHEM. COMMUN., 2009, 3627-3629

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국식품연구원

경기도 성남시 분당구 안양관교로1201번길 62 (백
현동)

(72) 발명자

이상일

광주 광산구 장덕로95번길 45, 105동 1401호 (장
덕동, 수완GS자이아파트)

서혜영

광주 서구 풍암순환로 38, 102동 802호 (풍암동,
한신아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손민

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이상우

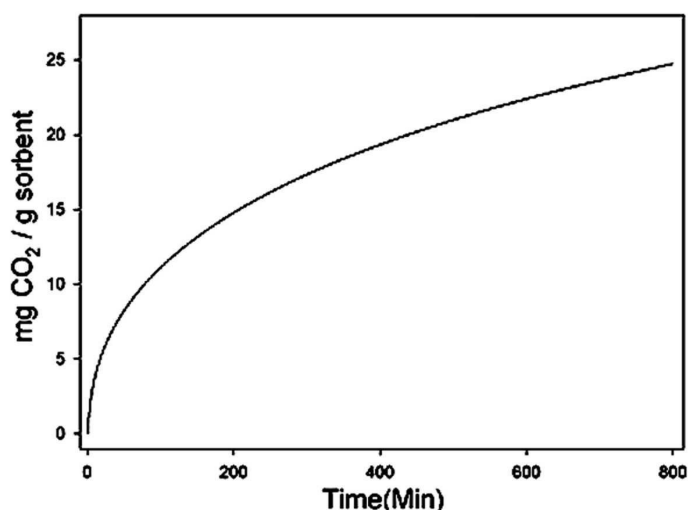
(54) 발명의 명칭 이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체, 이의 제조방
법 및 이를 포함하는 포장용기 제조용 마스터 배치

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체, 이의 제조방법 및 이
를 포함하는 포장용기 제조용 마스터 배치에 관한 것이다. 이에 따른, 이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실
리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법은, 가교제를 사용하여 메조다공성 실리카 기공 내에 함침된 폴

(뒷면에 계속)

대표도 - 도6



리에틸렌이민을 가교화시켜 3차원 망상구조로 형성시킴으로써 폴리에틸렌이민의 유동성을 조절하여 유출문제를 방지할 수 있는 효과가 있다.

또한, 본 발명에 따른 포장용기 제조용 마스터 배치는, 이산화탄소 흡착능을 가지는 본 발명의 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체와 압출·사출 성형에 사용될 수 있는 고분자를 포함함으로써, 이산화탄소 흡착능을 가지고 있어 음식물 포장 특히, 김치와 같이 발효 등으로 보관시 이산화탄소가 발생하는 음식물의 포장용기로 유용하게 사용할 수 있다.

(72) 발명자

유승란

광주 서구 풍암순환로 183, 101동 2011호 (풍암동, 우미광장아파트)

한웅수

경기도 고양시 일산동구 강촌로 114, 510동 501호

이준영

경기 용인시 수지구 신봉2로 72, 211동 1103호 (신봉동, 신LG자이2차아파트)

박인

서울 서초구 효령로 391, 7동 506호 (서초동, 무지개아파트)

황하수

충남 천안시 서북구 입장면 홍천리 양대기로길 89
한국생산기술연구원 연구동 468호

황기섭

울산광역시 울주군 삼남면 동향교 1길 4-13 다솜베르빌 202호

이지영

경기 부천시 소사구 성주로255번길 25-6, (심곡본동)

명세서

청구범위

청구항 1

메조다공성 실리카 용액에 폴리에틸렌이민 용액을 첨가하여 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합 용액을 제조하는 단계; 및

상기 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 용액에 가교제를 혼합하고 건조하여 망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체를 제조하는 단계를 포함하며,

상기 건조는 30℃ 내지 40℃의 온도에서 6 시간 내지 10 시간동안 진공건조한 후 75℃ 내지 85℃ 온도의 오븐에서 12시간 내지 36시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는,

이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메조다공성 실리카 용액의 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 메틸클로라이드, 사염화탄소 또는 테트라하이드로퓨란인 것을 특징으로 하는,

이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌이민 용액의 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 메틸클로라이드, 사염화탄소 또는 테트라하이드로퓨란인 것을 특징으로 하는,

이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 메조다공성 실리카와 폴리에틸렌이민의 중량비는 [2-8 : 1-9]인 것을 특징으로 하는,

이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 가교제는 디글리시딜 알킬 화합물질, 트리글리시딜 알킬 화합물질 또는 테트라글리시딜 알킬 화합 물질 또는 2개 이상의 에폭시 링을 갖는 화합물질인 것을 특징으로 하는,

이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 가교제는 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 또는 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르인 것을 특징으로 하는,

이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 메조다공성 실리카는 MSU(Mishigan state University) 계열 또는 에어로실(AEORSIL)인 것을 특징으로 하는,

이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 메조다공성 실리카는 MSU-F(Mishigan state University-F), AEROSIL R974, 또는 AEROSIL 200인 것을 특징으로 하는,

이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체 1 내지 50 중량부, 및

폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리스타이렌 및 폴리 아크릴레이트 중 어느 하나 이상의 고분자 50 내지 99 중량부를 포함하는 포장용기 제조용 마스터 배치.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 포장용기는 발효식품의 포장용기인 것을 특징으로 하는 마스터 배치.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 발효식품의 포장용기는 김치 포장용기인 것을 특징으로 하는 마스터 배치.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 포장용기 제조용 마스터 배치에 관한 것으로, 더 자세하게는 메조다공성 실리카에 폴리에틸렌이민 용액을 첨가하여 폴리에틸렌이민이 메조다공성 실리카 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 용액에 가교제를 혼합하고 건조하여 망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체를 제조하는 단계를 통하여 제조된, 이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 포장용기 제조용 마스터 배치에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 일반적으로 김치, 고추장, 된장, 젓갈 등의 발효식품은 유통과정 중 시간과 온도 등의 외부요인에 의해 발효되는 정도가 달라지며 현재의 기술로는 이러한 변인요소들을 획일적으로 통제할 수 없다. 즉, 동일조건에서 만들어진 똑같은 발효식품이라고 하더라도 변인요소에 의해 최종 소비자까지 도달하면서 김치의 맛이 달라질 수 있다. 또한, 발효식품은 그 특성상 유통과정에서 지속적으로 발효 및 숙성되면서 이산화탄소 등과 같은 가스를 발생시킴으로써, 포장용기 내부의 압력을 증가시켜 포장용기가 팽창되거나 파손되어 내용물이 유출되는 등의 문제가 발생하는 경우가 종종 있다.
- [0003] 김치는 대표적인 발효식품 중 하나로, 배추나 무를 주원료로 하고 다양한 부재료를 첨가하여 발효시킨 한국 고유의 채소발효식품이다. 김치는 한국인의 식생활에 있어서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 최근에 사회활동에 참여하는 주부의 증가와 외식산업의 발달 등으로 공장 김치에 대한 수요가 점차 늘어나고 있다. 또한, 외국인도 김치의 영양학적 우수성과 그 맛으로 인하여 선호도가 증가하고 있으며, 이에 외국으로의 수출도 증가되는 추세에 있어 시판 포장 김치의 수요가 점차 증가하고 있다.
- [0004] 시판 포장 김치는 주로 비닐류의 용기나 플라스틱 용기 등이 사용되고 있다. 비닐류의 용기는 소량의 김치 유통 등에 주로 사용되고, 플라스틱 용기 등은 대량의 김치 유통에 주로 사용되고 있다. 대량 유통, 외관, 유통시의 파손 위험성, 장기 보관, 해외 수출 등을 고려하면 플라스틱 용기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0005] 그러나 김치는 저장 중에 일련의 관여 미생물과 효소 등에 의하여 계속적으로 발효가 진행되어 일정 기간 후에는 시어지고 조직이 연화되며 불쾌취가 생성되어 결국 품질이 변화되고 식용할 수 없는 상태가 되어 저장성을 잃게 되는 여러 가지 문제점이 있다. 특히, 김치의 유통 과정은 약 1-4주 정도인데, 이 기간에 김치는 발효가 진행되어 가스(이산화탄소)가 발생하며, 이에 포장이 부풀어 올라 이에 따른 파손 및 포장용기와 김치가 겹돌아 상품성이 떨어지는 단점이 있다. 또한 일반 소비자는 포장 김치가 부풀어 올라 있을 경우, 이를 식품의 부패로 오인하는 경우도 있다.
- [0006] 특히, 비닐류의 용기와 달리 플라스틱 용기는 탄성력이 더 작기 때문에, 내부의 가스(이산화탄소)의 발생으로 인한 용기의 파손 위험성이 더욱 높다. 이런 이유로, 포장용기의 내구성을 더욱 높이기 위해서 고성능의 포장용기를 사용하여야 하는데, 이 경우 포장용기의 단가가 높아져 결국 포장 김치의 제품 가격이 높아진다. 이에, 기존에 사용되는 플라스틱을 그대로 사용하면서도, 유통과정에서 발생하는 가스(이산화탄소)를 제거할 수 있는 포장용기가 요구되고 있다.
- [0007] 이에 국내의 김치 제조 및 판매업체는 김치에서 자연스럽게 발생하는 가스(이산화탄소)를 제어하기 위하여, 김치 포장재 내부에 주머니 형태의 가스(이산화탄소) 흡수제를 포함시키는 등 다양한 생산방식 및 포장방식을 제안하여 왔으나, 포장용기 내에 김치와 별도로 제공되는 가스 흡수제의 경우 김치로부터의 액즙과 양념으로 인하여 가스 흡수제의 포장재가 오염되어 비위생적이었으며, 김치포장재와는 별도로 상기 가스 흡수제의 포장재가 김치와 함께 내부에 제공됨으로써 파손될 경우 김치 제품 자체를 이용할 수 없게 되는 문제점이 있다.
- [0008] 이를 방지하기 위한 방법으로 포장용기 내의 가스를 흡수 또는 흡착할 수 있도록 식품종류에 따라 그 물성이 약간씩 다른 가스 흡착제를 소분 포장하여 함께 봉입하는 화학적 방법이 널리 사용되고 있다.
- [0009] 그러나, 이와 같이 가스 흡착제를 소분 포장하여 함께 봉입한 경우에는 포장재를 개봉하였을 때 가스흡착제가 식품 위에 부착되어 소비자의 미감을 훼손하거나 파손되어 식품에 유출될 가능성이 있으며, 이의 부착과정으로 인해 공정이 복잡하고 비능률적이라는 문제가 있다.
- [0010] 구체적으로, 김치 포장용기에 이산화탄소 가스의 흡착을 위하여 $[Ca(OH)_2]$ 가스흡착제가 사용되는 경우 식품과 직접 접촉하여 개봉 시 소비자의 미감을 훼손하고 파손에 의한 흡착제 유출의 위험이 있으며, 이의 부착을 위해

여 별도의 공정을 통해 수작업이 진행되어야 하고 소포장의 경우 내용물에 비례하여 흡착제가 차지하는 공간비중이 커지는 문제가 있다.

[0011] 상기와 같은 배경 하에, 본 발명자들은 김치와 같은 발효식품의 유통 또는 보관 과정에서 발생하는 이산화탄소를 효과적으로 제거할 수 있는 물질 및 이를 이용한 포장용기를 연구하던 중, 메조다공성 실리카의 기공 내에 망상구조의 폴리에틸렌이민을 함침시켜 제조한 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체가 이산화탄소를 효과적으로 흡착할 수 있음을 확인함과 동시에 상기 복합체와 상용화 고분자를 혼합하여 제조한 마스터 배치 역시 이산화탄소를 효과적으로 제거할 수 있어 김치와 같은 발효식품의 포장용기로 유용하게 적용될 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 이산화탄소를 효과적으로 흡착할 수 있는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기의 제조방법으로 제조된 이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 포장용기 내부에서 발생하는 이산화탄소를 흡착할 수 있는 포장용기의 제조를 위한, 상기 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체를 포함하는 마스터 배치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 메조다공성 실리카 용액에 폴리에틸렌이민 용액을 첨가하여 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 용액에 가교제를 혼합하고 건조하여 망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체를 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는, 이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0016] 상기 단계 1은, 메조다공성 실리카 기공 내부에 이산화탄소 흡착능을 가지는 폴리에틸렌이민을 함침시켜 기공 내부에 폴리에틸렌이민이 함침된 메조다공성 실리카를 제조하기 위하여, 메조다공성 실리카 용액과 폴리에틸렌이민 용액을 혼합하여 복합 용액을 제조하는 단계로 상기 메조다공성 실리카와 폴리에틸렌이민의 중량비는 [2-8 : 1-9]인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 메조다공성 실리카 용액은 메조다공성 실리카 분말을 용매에 용해시켜 유동성을 가지는 액상으로 제조한 것으로, 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 메틸클로라이드, 사염화탄소 또는 테트라하이드로퓨란인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본 발명에서 사용되는 용어 "메조다공성 실리카(mesoporous silica)"는, 규칙적인 배열로 2-50 nm의 기공을 가지는 실리카 물질을 의미한다. 상기 메조다공성 실리카는 많은 기공을 가지고 있기 때문에, 기공의 내부에 다른 물질을 함침할 수 있다. 본 발명의 상기 메조다공성 실리카는, MSU(Mishigan state University) 계열 또는 에어로실(AEROSIL)인 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 MSU-F(Mishigan state University-F), AEROSIL R974 또는 AEROSIL 200이다.

[0019] 또한, 상기 폴리에틸렌이민 용액은 폴리에틸렌이민을 용매에 용해시킨 것으로, 상기 용매는 물, 메탄올,

에탄올, 메틸클로라이드, 사염화탄소 또는 테트라하이드로퓨란인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 사용된 상기 폴리에틸렌이민은 선형 폴리에틸렌이민 또는 분지형 폴리에틸렌이민 등의 고체형 또는 액체형의 폴리에틸렌이민 일 수 있다.

[0020]

상기 단계 2는, 이산화탄소 흡착능을 가지는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체를 제조하기 위하여, 상기 단계 1에서 제조된 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 용액에 가교제를 혼합하고 건조하여 망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체를 제조하는 단계이다. 상기 건조는 30℃ 내지 40℃의 온도에서 6 시간 내지 10 시간 동안 진공건조한 후 75℃ 내지 85℃ 온도의 오븐에서 12시간 내지 36시간 동안 수행하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 가교제는 디글리시딜 알킬 그룹을 갖는 화합물, 트리글리시딜 알킬 그룹을 갖는 화합물, 또는 테트라 글리시딜 알킬 그룹 화합물인 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않고 2개 이상의 에폭시 링을 갖는 물질은 모두 가능하다. 바람직하게는, 상기 가교제는 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 또는 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르이다.

[0021]

본 발명의 이산화탄소 흡착능을 가지는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체는 가교제를 사용하여 메조다공성 실리카 기공 내에 함침된 폴리에틸렌이민을 가교화하여 3차원 망상구조의 경화된 폴리에틸렌이민을 형성시킴으로써, 폴리에틸렌이민의 유동성을 조절하여 물리적으로 함침하였을 때 발생할 수 있는 용출 문제를 완화시킬 수 있다.

[0022]

또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 이산화탄소 흡착능을 가지는, 망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체를 제공한다.

[0023]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체(메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체)의 이산화탄소 흡착 기능성을 실험한 결과, 실험시간(~300 분) 동안 지속적으로 이산화탄소를 흡착하였다.

[0024]

본 발명의 상기 망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체는 복합체 내에 망상구조의 폴리에틸렌이민을 40 wt% 내지 60 wt%로 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0025]

또한, 본 발명은 망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체 1 내지 50 중량부 이내, 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리스타이렌 또는 폴리아크릴레이트 중 어느 하나 이상의 고분자 50 내지 99 중량부를 포함하는 포장용기 제조용 마스터 배치를 제공한다.

[0026]

본 발명에서 사용되는 용어 "마스터 배치(master batch)"는, 플라스틱 수지 등의 압출·사출 성형 시 각종 첨가제의 혼련성을 개선하기 위하여, 미리 각종 첨가제를 분산시켜 놓은 펠렛 모양의 원료를 의미한다. 특히, 본 발명의 마스터 배치는 포장용기를 제조하기 위한 것이다.

[0027]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 망상구조의 폴리에틸렌이민이 기공 내에 함침된 메조다공성 실리카 복합체(메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체)와 고분자를 혼합하여 제조한 마스터 배치의 경우에도, 상기 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 이산화탄소 흡착 특성을 유지함으로써 이산화탄소를 효과적으로 흡착할 수 있었다.

[0028]

상기 포장용기는 음식물의 포장에 적합하며, 특히 발효 등으로 보관 시 이산화탄소가 발생하는 음식물의 포장에 적합하다. 특히 바람직하게는, 김치 포장용기에 적합하다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착능을 갖는 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조방법은, 가교제를 사용하여 메조다공성 실리카 기공 내에 함침된 폴리에틸렌이민을 가교화시켜 3차원 망상구조로 형성시킴으로써 폴리에틸렌이민의 유동성을 조절하여 유출문제를 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 포장용기 제조용 마스터 배치는, 이산화탄소 흡착능을 가지는 본 발명의 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체와 압출·사출 성형에 사용될 수 있는 고분자를 포함함으로써, 이산화탄소 흡착능을 가지고 있어 음식물 포장 특히, 김치와 같이 발효 등으로 보관 시 이산화탄소가 발생하는 음식물의 포장용기로 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은, 본 발명의 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체의 제조과정을 모식적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 각 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체(AEPEX-A 및 AEPEX-B)의 열중량 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 각 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체(AEPEX-A 및 AEPEX-B)의 이산화탄소 흡착능 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체(AEPEX-A)를 포함하는 마스터 배치의 외형 이미지는 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따른 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체(AEPEX-A)를 포함하는 마스터 배치의 열중량 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따른 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체(AEPEX-A)를 포함하는 마스터 배치의 이산화탄소 흡착능 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0033] 실시예 1: 이산화탄소 흡착능을 가지는 메조다공성 실리카/망상구조의 폴리에틸렌이민 복합 분말의 제조 및 특성분석

[0034] 1) 메조다공성 실리카/망상구조의 폴리에틸렌이민 복합 분말의 제조

[0035] PEGDGE(poly(ethylene glycol diglycidyl ether) 및 PPGDGE(poly(propylene glycol diglycidyl ether) 두 종류의 가교제를 사용하여 두 종류의 메조다공성 실리카/망상구조의 폴리에틸렌이민 복합 분말을 제조하였으며(AEPEX-A 및 AEPEX-B), 하기 표 1에 자세한 함량을 나타내고, 도 1에 모식도를 나타내었다.

[0036] 메조다공성 실리카 2 kg에 메탄올을 적하하면서 교반하였다. 이때, 메탄올은 상기 실리카 분말이 유동성을 가지는 액상으로 변할 때까지 첨가하였다. PEI 2 kg을 메탄올에 녹인 후 상기 액상 실리카에 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. 그리고 가교제 200 g을 넣고 1시간 동안 교반한 후 35℃에서 진공 건조하여 메탄올을 제거하였다. 그 후 80℃의 오븐에서 24시간 동안 가교반응을 진행하여 이산화탄소 흡착능을 가지는 메조다공성 실리카/망상구조의 폴리에틸렌이민 복합 분말을 각각 제조하였다.

표 1

구분	성분	질량
AEPEX-A	메조다공성 실리카	2 kg

AEPEX-B	폴리에틸렌이민	2 kg
	가교제(PEGDGE)	200 g
	메조다공성 실리카	2 kg
	폴리에틸렌이민	2 kg
	가교제(PPGDGE)	200 g

2) 열중량 분석 및 이산화탄소 흡착성능 평가

상기 실시예 1-1)에서 제조한 각 메조다공성 실리카/망상구조의 폴리에틸렌이민(AEPEX-A 및 AEPEX-B) 내에 망상구조의 폴리에틸렌이민의 함침량을 확인하기 위하여 열중량 분석을 실시하였으며, 또한 이산화탄소 흡착능을 평가하기 위하여 이산화탄소 흡착성능 평가를 실시하였다. 결과를 하기 표 2와 도 2 및 도 3에 나타내었다.

표 2

구분	이론적 망상구조의 폴리에틸렌이민 함량(wt%)	실험적 망상구조의 폴리에틸렌이민 함량(wt%)	이산화탄소 최고 흡착능 (mg CO ₂ /g-sorbent)
AEPEX-A	54.5	57.6	55.8
AEPEX-B	52.4	46.1	83.7

상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1-1)에서 제조한 AEPEX-A와 AEPEX-B내에 망상구조의 폴리에틸렌이민 함량은 각각 57.6 wt% 및 46.1 wt%로 이론적으로 계산된 수치와 유사하게 나타났으며, 이산화탄소 흡착능은 AEPEX-A의 경우 55.8 mg, AEPEX-B는 83.7 mg으로 나타났다.

도 2에 나타난 바와 같이, 열중량 분석 결과 300℃ 내지 320℃ 온도에서 AEPEX-A와 AEPEX-B의 중량 감소가 나타났으며, 이는 가교에 의한 것이다. 또한 320℃ 이상에서 폴리에틸렌이민 분해에 따른 중량 감소를 확인하였으며, 400℃에서는 메조다공성 실리카 기공 내에 함침된 망상구조의 폴리에틸렌이민이 모두 소진되어 중량 감소가 대부분 종료되는 것을 확인하였다.

또한, 도 3에 나타난 바와 같이, AEPEX-A의 경우에는 이산화탄소 흡착 시작 200분 후에 대략 40 mg/g-sorbent의 흡착량을 나타내었으며, AEPEX-B는 75 mg/g-sorbent로 측정되었다. 흡착량 기울기 곡선의 변화를 보면 흡착 초기에는 AEPEX-B가 AEPEX-A에 비해 상당히 빠른 흡착 속도를 나타내며 30분 이내에 상당히 많은 흡착이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 반면, AEPEX-A의 경우 상대적인 초기 흡착 속도가 느린 것으로 나타나며 시간이 지남에 따라 꾸준한 흡착이 지속적으로 이루어지는 것을 확인하였다.

실시예 2: 이산화탄소 흡착능을 가지는 포장용기 제조용 마스터 배치의 제조 및 특성 분석

1) 이산화탄소 흡착능을 가지는 포장용기 제조용 마스터 배치의 제조

상기 실시예 1-1)에서 제조한 메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 복합체 중 AEPEX-A와 폴리프로필렌을 melt-blending하여 이산화탄소 흡착능을 가지는 포장용기 제조용 마스터 배치를 제조하였다.

상기 실시예 1-1)의 AEPEX-A 3.5 kg과 폴리프로필렌 5 kg을 잘 혼합한 후 호퍼를 통해 이축압출기 내부로 투입하여 컴파운딩하였다. 이때 이축압출기의 작업조건은, 온도 220℃, 회전속도 30 rpm으로 유지하였다. 압출기 내부에서 melt-blending된 수지는 수냉각시킨 후 펠렛 형태로 가공하였다. 냉각과정에서 흡수된 물을 제거하기 위해 100℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 폴리프로필렌/메조다공성 실리카/망상구조 폴리에틸렌이민 (PP/AEPEX-A, 70 phr) 마스터 배치를 제조하였으며, 도 4에 외형 이미지를 나타내었다.

2) 열중량 분석 및 이산화탄소 흡착성능 평가

상기 실시예 2-1)에서 제조된 마스터 배치의 무기물과 고분자 함량을 확인하기 위하여 열중량 분석을 수행하였으며, 결과를 도 5에 나타내었다.

도 5에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2-1)의 마스터 배치 내에 함유된 메조다공성 실리카의 함량은 16%로 측

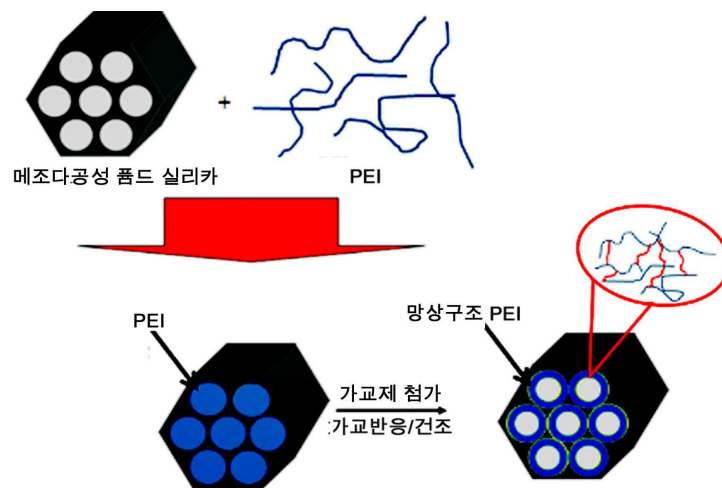
정되었다. 300℃~400℃ 온도범위에서 망상구조(가교화된) 폴리에틸렌이민에 의한 약 20% 중량 감소를 확인하였으며, 420℃ 이상 온도에서는 폴리프로필렌 분해에 의한 57%의 중량 감소를 확인하였다. 또한, 열중량 분석 그래프를 이용한 중량 분석 결과 상기 실시예 2-1)에서 제조한 마스터 배치는 폴리프로필렌에 대해 약 70 part AEPEX-A가 함유되어 있음을 확인하였다.

[0051] 또한, 상기 실시예 2-1)에서 제조된 마스터 배치의 이산화탄소 흡착 성능을 분석하였으며, 결과를 도 6에 나타내었다.

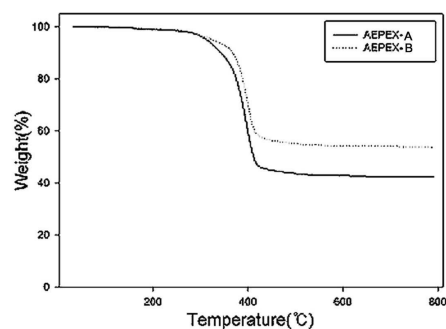
[0052] 도 6에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2-1)에서 제조한 마스터 배치(PP/AEPEX-A)는 흡착 시험 시간 동안 꾸준한 이산화탄소 흡착 성능을 나타내었으며, 실험 최대 시간 800분에 24.8 mg/g-sorbent의 흡착량을 나타내었고, 실험 시간 내에는 흡착능이 감소되는 것이 관찰되지 않았다. 따라서, 흡착 시간을 보다 더 증가시킴에 따라 이산화탄소의 흡착량 또한 증가할 것으로 보인다.

도면

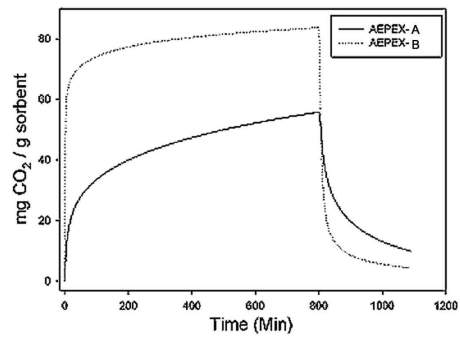
도면1



도면2



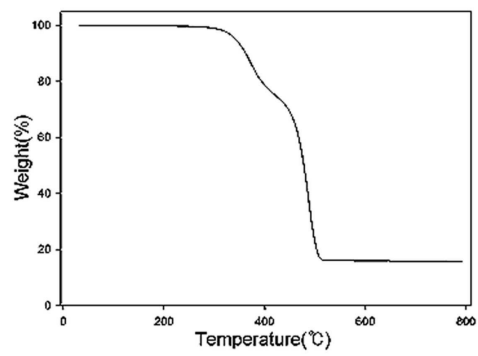
도면3



도면4



도면5



도면6

