



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월07일
(11) 등록번호 10-2142344
(24) 등록일자 2020년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/455 (2006.01) C08G 73/02 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/455 (2013.01)
C08G 73/0246 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0141365
(22) 출원일자 2018년11월16일
심사청구일자 2018년11월16일
(65) 공개번호 10-2020-0057259
(43) 공개일자 2020년05월26일
(56) 선행기술조사문헌
Chromatographia, 2016, Volume 79, Issue
19-20, pp. 1263-1269 1부.*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한국교통대학교산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
김경민
서울특별시 서초구 반포대로 58, 서초아트자이
103동 701호
임정혁
충청북도 충주시 연수로1길 12 연수아이파크 108
동 102 호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 3 항

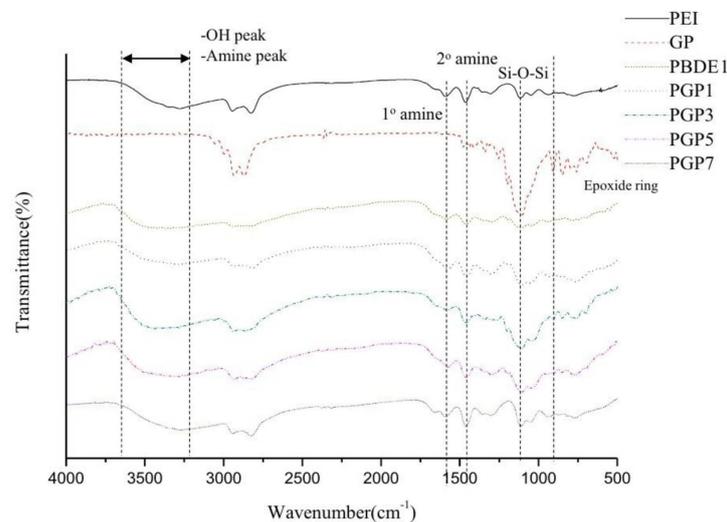
심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 폴리에틸렌이민을 함유한 고체상 가교 고분자의 제조방법

(57) 요약

폴리에틸렌이민을 함유하는 고체상 가교 고분자의 제조방법이 제공된다. 상기 제조방법은 폴리에틸렌이민과 에폭시기를 함유한 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계와 상기 폴리에틸렌이민의 아미노기와 에폭시기의 개환 중합반응을 통해 상기 혼합물로부터 중합물을 얻는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 79/02 (2013.01)

C08L 83/04 (2013.01)

(72) 발명자

이승훈

경기도 수원시 권선구 수성로 47 구운삼환아파트
4동 1405호

이재익

충청북도 충주시 대소원면 요도천변길 208 205호

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Materials Chemistry B, 2018, 13

Chem. Asian J. 2013, 8(8), pp. 1680-1691

CN107057517 A

CN108211424 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345283020

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구

연구과제명 경화시간 조절 및 압축 강도가 우수한 보수용 에폭시 복합수지 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국교통대학교

연구기간 2018.06.01 ~ 2021.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌이민과 에폭시기를 함유한 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및

상기 폴리에틸렌이민의 아미노기와 에폭시기의 개환 중합반응을 통해 상기 혼합물로부터 중합물을 얻는 단계;를 포함하고,

상기 폴리에틸렌이민과 상기 에폭시기를 함유한 POSS의 중량비가 70:30 내지 95:5 인

고체상 가교 고분자의 제조방법;

청구항 2

삭제

청구항 3

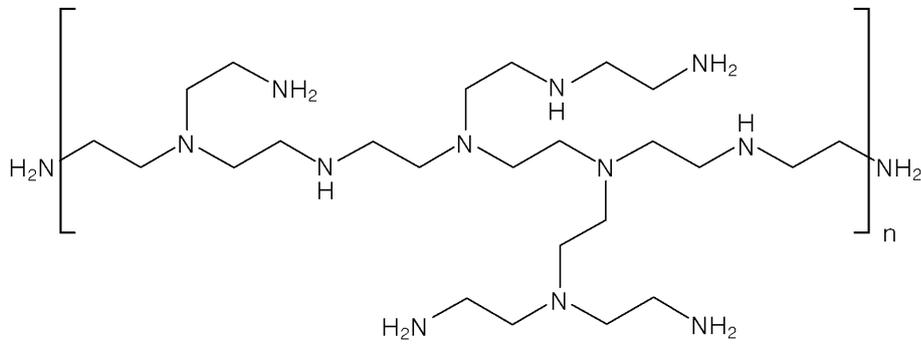
제1 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌이민은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고,

상기 에폭시기를 함유한 POSS는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인

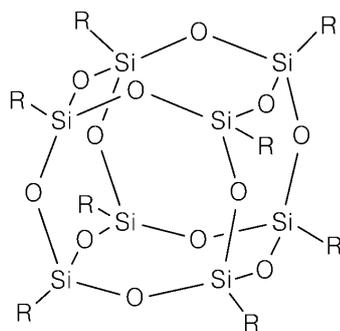
고체상 가교 고분자의 제조방법;

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, n은 2 이상 1500 이하의 자연수이다.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서,

R은 수소, 에폭시기를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알킬 및 에폭시기를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알콕시 중 하나이며, 상기 R 중 적어도 두 개는 에폭시기를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 에폭시기를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알콕시이다.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 화학식 2에서, 상기 R 중 적어도 두 개는 글리시독시프로필인 고체상 가교 고분자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리에틸렌이민을 함유한 고체상 가교 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이상 기후의 원인으로 지목되고 있는 온실가스, 특히 이산화탄소의 감축 및 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 이산화탄소는 지구 온난화의 주요 원인이며 온실가스의 80%를 차지한다. 온실가스를 감축하는 다양한 기술 중에서 이산화탄소 회수 저장기술(CCS(Carbon Capture and Storage))은 물질의 연소과정에서 발생하는 이산화탄소를 흡착/흡수하여 재활용/폐기함으로써 대기로의 방출을 방지하는 기술을 통칭한다.

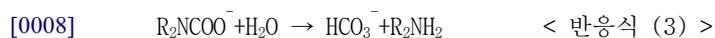
[0003] 이산화탄소의 흡착 및 제거에 관한 연구의 대표적인 예로는 암모니아수 및 액체 형태의 저분자 아민을 흡착물질로 사용하는 습식법과 제올라이트, 활성탄 등의 고체 입자를 흡착물질로 사용하는 건식법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 일반적으로 아민과 이산화탄소와의 흡착 화학반응은 하기 반응식 (1) 내지 (3)에서와 같이 진행되는데 아민의 종류에 따라 반응의 진행 속도가 달라지게 된다.

[0005] 수소 양이온을 제공할 수 있는 1차 아민 또는 2차 아민은 2몰의 아민이 1몰의 이산화탄소를 흡수하여 카바메이트를 생성하며(하기 반응식 (1) 참조) 생성된 카바메이트는 다시 가수분해에 의해 바이카보네이트로 전환된다(하기 반응식 (3) 참조).



[0009] 폴리에틸렌이민은 한 분자 내에 화학적으로 이산화탄소를 흡착할 수 있는 아미노기(-NH₂)를 무수히 많이 가지고 있지만, 점도 있는 액체상 물질이기 때문에 일정한 형태가 없어 이산화탄소 흡착효율이 매우 떨어지며 다수의 아미노기로 인해 화학적으로 불안정하여 쉽게 산화되고, 고온 환경에서 이산화탄소를 흡착하기에 열적 안정성이 부족하다.

[0010] 본 발명은 에폭시기를 가진 유무기 하이브리드 물질과 폴리에틸렌이민의 가교반응을 통해 전술한 폴리에틸렌이민의 문제점을 해결하고자 한다.

[0012] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명에 따른 폴리에틸렌이민을 함유한 고체상 가교 고분자의 제조방법은 폴리에틸렌이민과 에폭시기를 함유한 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)을 혼합하여 혼합물을

얻는 단계와 상기 폴리에틸렌이민의 아미노기와 에폭시기의 개환 중합반응을 통해 상기 혼합물로부터 중합물을 얻는 단계를 포함한다.

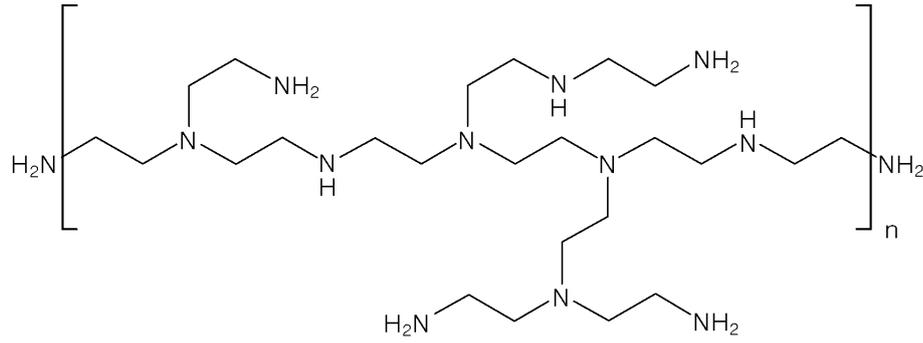
[0014] 상기 폴리에틸렌이민(A)과 상기 에폭시기를 함유한 POSS(B)의 중량비(A:B)는 30:70 내지 95:5 일 수 있다.

[0015] 상기 에폭시기를 가진 POSS 의 함량이 높아질수록 안정성은 좋아지지만 이산화탄소 흡착성능이 떨어지며, 상기 폴리에틸렌이민의 함량이 높아질수록 이산화탄소 흡착성능은 좋아지지만 안정성이 떨어진다.

[0016] 이산화탄소 흡착성능을 크게 떨어뜨리지 않으면서 안정성을 향상시키기 위해, 상기 폴리에틸렌이민(A)과 상기 에폭시기를 함유한 POSS(B)의 중량비(A:B)는 70:30 내지 95:5 인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 폴리에틸렌이민은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

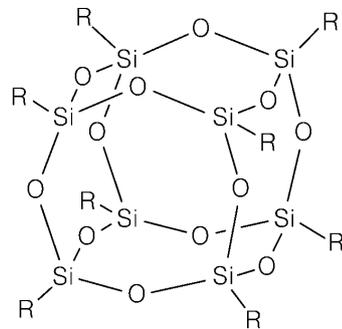
[0018] <화학식 1>



[0019] 상기 화학식 1에서, n은 2 이상 1500 이하의 자연수이다.

[0021] 상기 에폭시기를 함유한 POSS는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0022] <화학식 2>



[0023] 상기 화학식 2에서, R은 수소, 에폭시기를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알킬 및 에폭시기를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알콕시 중 하나이며, 상기 R 중 적어도 두 개는 에폭시기를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 에폭시기를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알콕시이다. 예를 들어, 상기 R 중 적어도 두 개는 글리시독시프로필 (glycidoxypropyl)로 구성될 수 있다.

[0026] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 제조방법은 에폭시기를 함유한 POSS를 이용하여 폴리에틸렌이민의 사슬들을 가교시킴으로써 폴리에틸렌이민의 뛰어난 이산화탄소 흡착능력을 훼손하지 않으면서 액상의 폴리에틸렌이민에 비해 화학적 안정성, 열적 안정성 및 기계적 물성이 개선된 고체상 가교 고분자를 제공할 수 있다.

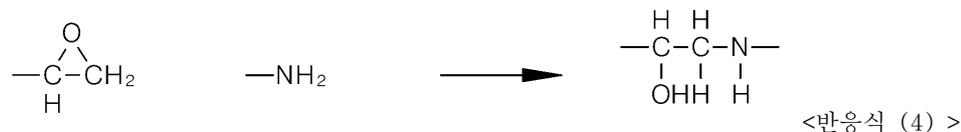
[0028] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 시험시료들과 비교시료의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 2는 비교시료의 SEM 이미지이다.
- 도 3 내지 도 6은 시험시료의 SEM 이미지이다.
- 도 7은 EDX를 이용하여 측정한 시험시료들과 비교시료의 원소 별 구성비율이 정리된 표이다.
- 도 8은 시험시료들의 TGA 스펙트럼이다.
- 도 9는 비교시료들의 TGA 스펙트럼이다.
- 도 10은 시험시료들의 DTG 스펙트럼이다.
- 도 11은 도 10의 박스 부분의 확대도이다.
- 도 12는 비교시료들의 DTG 스펙트럼이다.
- 도 13은 도 12의 박스 부분의 확대도이다.
- 도 14 및 도 15는 시험시료들과 비교시료의 이산화탄소 흡착성능을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 기술의 사상을 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 그 기술의 사상이 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 됨을 유의해야 한다.
- [0031] 또한, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0032] 또한, 본 명세서에 개시된 기술을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 기술의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0033] 본 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함한다", "갖는다" 라고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0034] 또한, 본 명세서 전체에서, "A 내지 B"는 A 이상 B 이하의 범위 내인 것을 의미하고, "A 이상 내지 B 미만"은 A 이상 B 미만의 범위 내인 것을 의미하며, "A 초과 내지 B 이하"는 A 초과 B 이하의 범위 내인 것을 의미한다.
- [0036] 본 발명에 따른 폴리에틸렌이민을 함유한 고체상 가교 고분자의 제조방법(이하, '발명의 제조방법'이라 한다)은 폴리에틸렌이민과 에폭시기를 가진 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계와 상기 폴리에틸렌이민의 아미노기와 에폭시기의 개환 중합반응을 통해 상기 혼합물로부터 중합물을 얻는 단계를 포함한다.
- [0037] 에폭시기를 가진 POSS는 Si-O-Si 골격을 가져 기계적 물성과 열적 안정성이 뛰어난 하이브리드 물질로 중합물의 기계적 물성과 열적 안정성을 향상시킬 수 있으며, 개환 중합반응을 통해 폴리에틸렌이민의 사슬들을 가교하는 가교제의 역할을 할 수 있다.
- [0038] 개환 중합반응은 대표적인 친핵성 치환반응이며 하기 반응식 (4)에서와 같이 개환 중합반응에 의해 에폭시기의 고리가 열리면서 에폭시기를 가진 POSS와 폴리에틸렌이민 간에는 탄소-질소 결합이 생성된다.



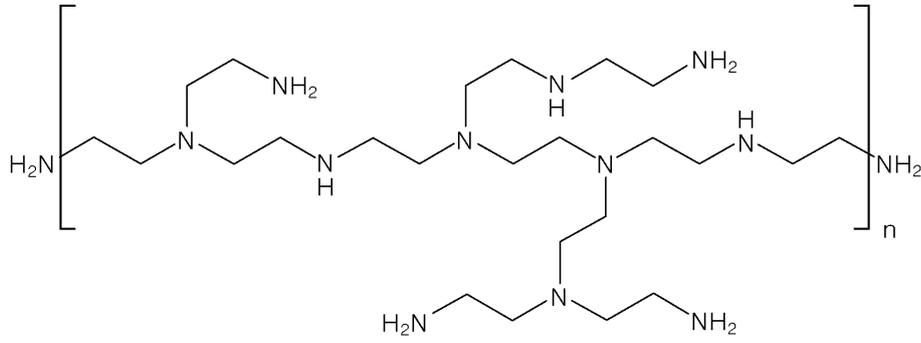
- [0040] 발명의 제조방법은 전술한 1 스텝(step)의 개환 중합반응으로 간단하고 손쉽게 폴리에틸렌이민의 사슬들이 POSS로 가교된 3차원 가교 시스템을 얻을 수 있다.
- [0041] 상기 폴리에틸렌이민(A)과 상기 에폭시기를 함유한 POSS(B)의 중량비(A:B)는 30:70 내지 95:5 일 수 있다.

[0042] 상기 에폭시기를 가진 POSS 의 함량이 높아질수록 안정성은 좋아지지만 이산화탄소 흡착성능이 떨어지며, 상기 폴리에틸렌이민의 함량이 높아질수록 이산화탄소 흡착성능은 좋아지지만 안정성이 떨어진다.

[0043] 이산화탄소 흡착성능을 크게 떨어뜨리지 않으면서 안정성을 향상시키기 위해, 상기 폴리에틸렌이민(A)과 상기 에폭시기를 함유한 POSS(B)의 중량비(A:B)는 70:30 내지 95:5 인 것이 바람직하다.

[0044] 폴리에틸렌이민의 예로는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

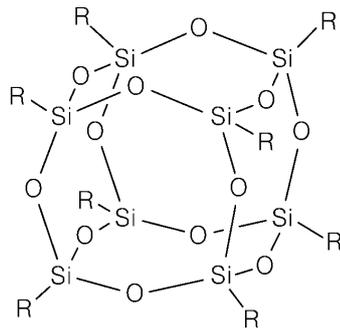
[0045] < 화학식 1 >



[0046] 상기 화학식 1에서, n은 2 이상 1500 이하의 자연수이다.

[0048] 에폭시기를 가진 POSS의 예로는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0049] < 화학식 2 >



[0050] 상기 화학식 2에서, R은 수소, 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 중 어느 하나이며, 이 때, 상기 R 중 적어도 두 개는 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알콕시기일 수 있다.

[0052] 상기 R의 예로 글리시독시프로필(glycidoxypropyl)을 들 수 있으며, 상기 R 중 적어도 두 개는 글리시독시프로필(glycidoxypropyl)로 구성될 수 있다.

[0053] 이하, 실시예 및 비교예를 토대로 발명의 효과에 대해 상세히 설명하기로 한다.

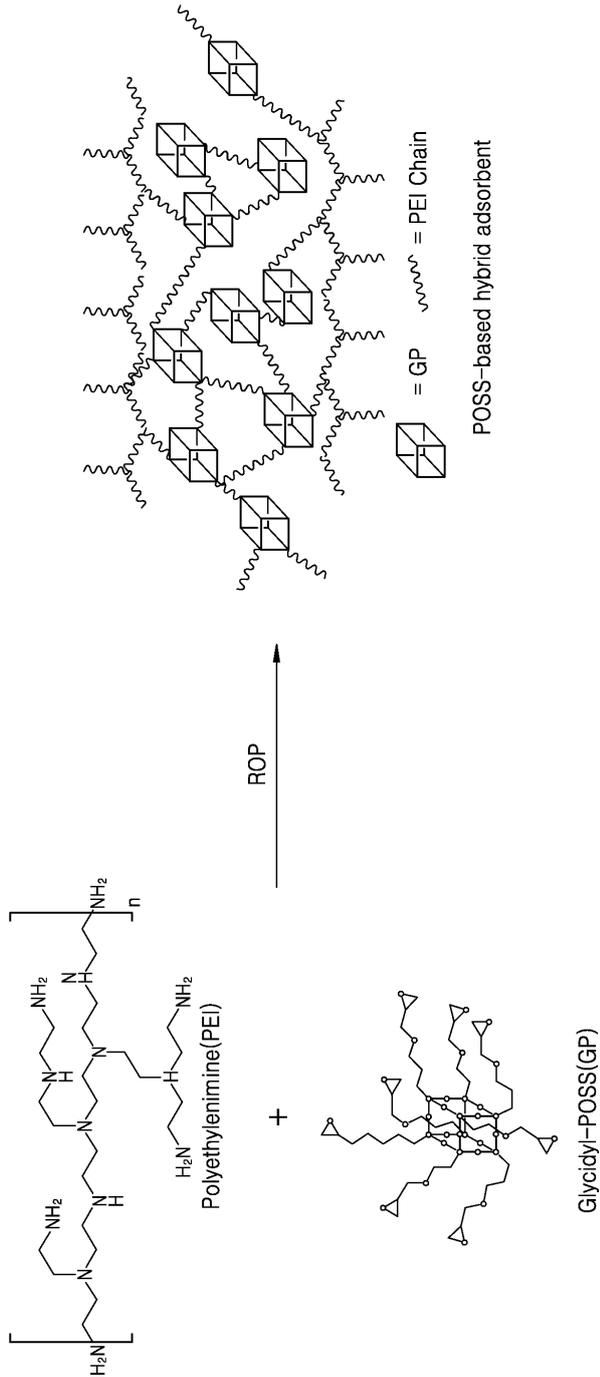
[0055] < 실시예 1 내지 5 에 따른 시험시료의 제조 >

[0056] 50mL 플라스크에 하기 표 1 에서와 같이 다양한 비율로 중량평균분자량 10,000의 폴리에틸렌이민(PEI, Polyethylenimine)과 메탄올, 글리시딜(Glycidyl)-POSS를 넣고 기계 교반기를 이용하여 충분히 섞었다. 후속하여, 충분히 섞인 용액을 원하는 몰드(mold)에 로딩 후 80 ° C 에서 24시간 충분히 개환 중합반응을 시켰다.

[0057] 개환 중합반을 통해 얻은 생성물을 몰드에서 떼어낸 후 불순물 및 미반응물을 제거하기 위하여 메탄올을 이용하여 수 차례 세척한 후 건조하여 시험시료를 얻었다.

[0058] 하기 반응식 (5)에는 PEI와 Glycidyl-POSS(GP)의 개환 중합반응(ROP: Ring-Opening Polymerization)을 통해 PEI 사슬들이 GP 로 가교된 3차원 가교 시스템을 얻는 반응과정이 도시되어 있다.

[0059] < 반응식(5) >

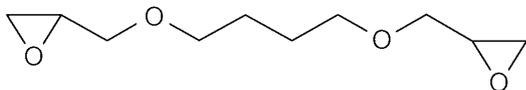


[0060]

[0061] < 비교예 1 내지 2에 따른 비교시료의 제조 >

[0062] Glycidyl-POSS 대신에 하기 화학식 3으로 표시되는 1,4-Butanediol diglycidyl ether(BDE)를 사용하고, 하기 표 2에 기재된 대로 폴리에틸렌이민(PEI, Polyethylenimine)과 메탄올, 1,4-Butanediol diglycidyl ether(BDE)를 섞은 것을 제외하고는 실시예와 같은 방법으로 비교 시료를 얻었다.

[0063] < 화학식 3 >



[0064]

[0065] 하기 표 1 및 표 2의 비교 란에 기재된 PGP 0.5, PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7, PBDE 0.5, PBDE 1 은 각각 후술 하는 실험예들 및 도면에서 실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 2를 표기하기 위해 사용된 참조부호이다.

표 1

[0066]

	PEI	GP	Methanol	비교
실시예 1	95 g	5 g	9 g	PGP 0.5
실시예 2	90 g	10 g	9 g	PGP 1
실시예 3	70 g	30 g	9 g	PGP 3
실시예 4	50 g	50 g	9 g	PGP 5
실시예 5	30 g	70 g	9 g	PGP 7

표 2

[0067]

	PEI	BDE	Methanol	비교
비교예 1	95 g	5 g	9 g	PBDE 0.5
비교예 2	90 g	10 g	9 g	PBDE 1

[0068]

FT-IR, SEM(Scanning Electron Microscope), EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), TGA(Thermogravimetric Analyzer), DTG(differential thermogravimetry)를 이용하여 얻어진 시료들의 구조, 모폴로지, 안정성 등을 시험하였다.

[0069]

또한, 85 vol%의 N₂ 및 15 vol%의 CO₂ 로 이루어진 혼합가스를 이용하여 얻어진 시료들의 이산화탄소 흡착성능을 비교하였다.

[0071]

< FR-IR을 이용한 합성여부 판단 >

[0072]

도 1에는 시험시료들(PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)과 비교시료(PBDE 1)의 FT-IR 스펙트럼이 도시되어 있다. 도 1을 통해, 본 출원의 발명자들은 시험시료들(PGP1, PGP3, PGP5, PGP7)과 비교시료(PBDE1)가 모두 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[0073]

도 1을 참조하면, PEI에서 볼 수 있는 1차 아민의 피크가 에폭시기와의 반응을 통해 줄어들고 2차 아민의 피크가 늘어난 것을 볼 수 있다. GP 및 BDE의 에폭시드(Epoxyde)가 PEI의 1차 아민에 의해 개환되면서 피크가 줄어들며 개환 반응으로 인하여 -OH 피크가 넓은 피크로 생성되었다. 또한, 다양한 비율로 합성한 PGP에서도 GP에서 나오는 Si-O-Si 피크가 나타나는 것을 확인하였다.

[0075]

< SEM을 이용한 모폴로지 측정 >

[0076]

도 2는 비교시료(PBDE 1)의 SEM 이미지이며, 도 3 내지 도 6은 시험시료들(PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)의 SEM 이미지이다.

[0077]

도 3 내지 도 6을 참조하면, GP의 비율이 증가할수록 가교된 구조체들은 입자성, 파편적인 특징을 가져 표면적이 증가하는 모폴로지를 가진다.

[0078]

도 2 및 도 3을 참조하면, GP와 BDE를 동일한 비율로 PEI와 가교한 경우, PBDE 1 은 PGP 1에 비해 표면적, 입자성이 떨어지는 모폴로지를 가진다. 시험시료들(PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)이 증가된 표면적을 통해 순수 PEI 및 비교시료(PBDE 1)에 비해 효율적으로 많은 양의 이산화탄소를 흡착할 것으로 기대된다.

[0080]

< EDX를 이용한 원소 별 구성비율 측정 >

[0081]

도 7에는 EDX를 이용하여 가교된 구조체들(PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7, PBDE 1)들의 원소별 구성 비율이 정리되어 있다.

[0082]

도 7을 참조하면, GP의 비율이 늘어나면 Si, O 원소의 양이 증가하며 또한 PEI의 비율이 감소하면 C, N 원소의 비율이 경향성 있게 줄어든다. GP 비율, PEI 의 비율을 조절하여 시험시료들(PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)의 열적 안정성, 화학적 안정성 및 기계적 물성을 제어할 수 있다.

[0084]

< TGA를 이용한 열적 안정성 측정 >

[0085]

도 8에는 시험시료들(PGP 0.5, PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)의 TGA 스펙트럼이 도시되어 있으며, 도 9에는 비교시료들(PBDE 0.5, PBDE 1)의 TGA 스펙트럼이 도시되어 있다.

[0086] 하기 표 3에는 시료들의 TGA 측정결과가 정리되어 있으며, T_d, 10% 는 분석에 참여한 물질의 10 wt%를 잃었을 때의 온도이다.

표 3

[0087]

	T _d , 10%(°C)	Residue at 400°C(%)	Char Yield at 800°C(%)
PEI	323	6.5	0.5
PGP 0.5	301	13.4	3.75
PGP 1	317	26.75	9.03
PGP 3	340	50.8	15.02
PGP 5	336	61.51	22.4
PGP 7	379	79.3	34.67
PBDE 0.5	296	2.92	-
PBDE 1	313	4.3	-

[0088] 도 8과 표 3을 참조하면, 시험시료들(PGP 0.5, PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)은 합성 및 정제에 사용된 용매(메탄올)이 남아있어 T_d, 10%는 순수 PEI 보다 낮지만 400°C 기준으로 열적 안정성이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

[0089] 반면, 도 9와 표 3을 참조하면, 비교시료들(PBDE 0.5, PBDE 1)은 순수 PEI와 열적 특성이 비슷함을 알 수 있다.

[0090] 종합하면, POSS로 가교된 PEI(PGP 0.5, PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)는 BDE로 가교된 PEI(PBDE 0.5, PBDE 1)에 비해 뛰어난 열적 안정성을 가지므로, 이러한 우수한 열적 안정성을 기반으로 POSS로 가교된 PEI는 고온 환경에서도 이산화탄소 흡착제로서 충분한 기능을 발휘할 수 있을 것으로 기대된다.

[0092] < DTG를 이용한 분해속도 확인 >

[0093] 도 10에는 시험시료들(PGP 0.5, PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)의 DTG 스펙트럼이 도시되어 있으며, 도 11은 도 10의 박스 부분의 확대도이다.

[0094] 도 12에는 비교시료들(PBDE 0.5, PBDE 1)의 DTG 스펙트럼이 도시되어 있으며, 도 13은 도 12의 박스 부분의 확대도이다.

[0095] DTG는 시간, 온도에 대한 TGA 곡선을 1차 미분한 것으로 음수로 갈수록 분해속도가 상승한다.

[0096] 도 10 및 도 11을 참조하면, 가교된 재료의 GP의 비율이 증가할수록 더 높은 고온에서도 분해속도가 감소하는 것으로 보아 가교된 재료의 GP의 비율이 증가할수록 열적 안정성이 증가한다는 것을 알 수 있다. 반면, 도 12 및 도 13을 참조하면, BDE로 가교된 PEI((PBDE 0.5, PBDE 1)는 POSS로 가교된 PEI(PGP 0.5, PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)에 비해 저온에서 분해속도가 빠르다.

[0098] < 이산화탄소 흡착성능 확인 >

[0099] 도 14 및 도 15에는 시험시료들(PGP 0.5, PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)과 비교시료들(PBDE 0.5, PBDE 1)의 이산화탄소 흡착성능을 비교한 그래프가 도시되어 있다.

[0100] 표 4에는 비교시료들(PBDE 0.5, PBDE 1)과 시험시료들(PGP 0.5, PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)의 이산화탄소 흡수성능 측정결과가 정리되어 있다.

표 4

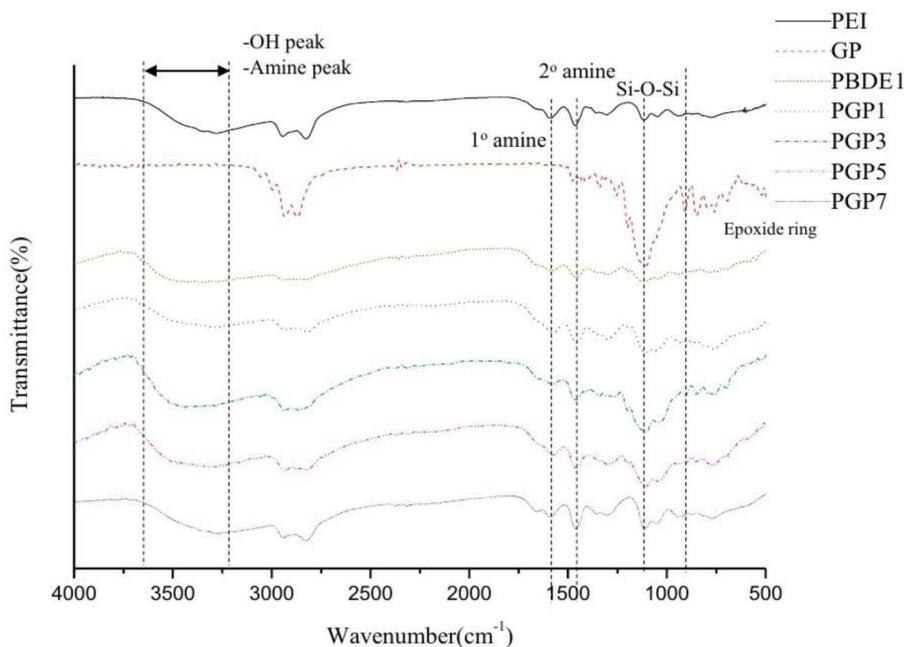
[0101]

	이산화탄소 흡수성능(mmol/g)
PGP 0.5	1.002
PGP 1	0.91
PGP 3	0.56
PGP 5	0.39
PGP 7	0.05
PBDE 0.5	0.4617
PBDE 1	0.67

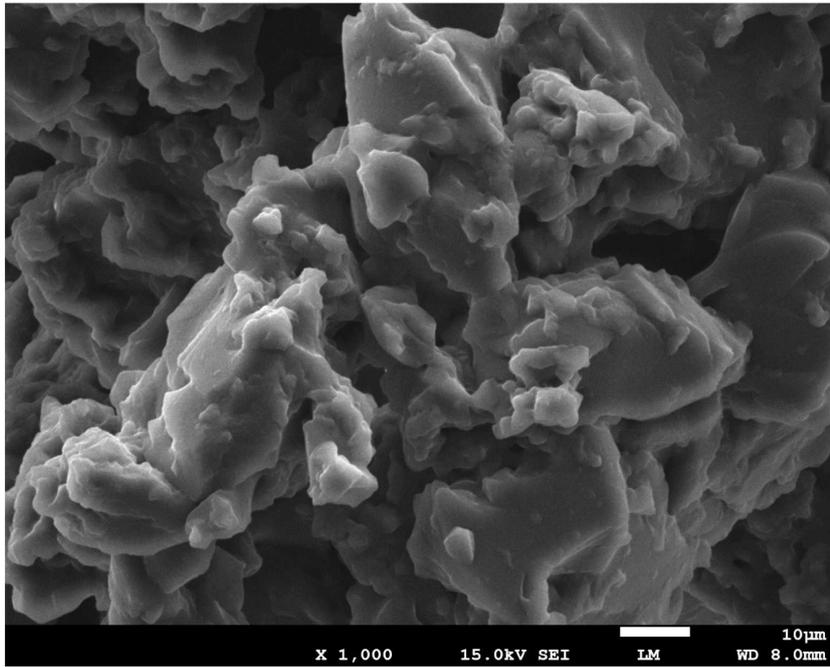
- [0102] GP의 비율이 증가할수록 상대적으로 POSS로 가교된 PEI(PGP 0.5, PGP 1, PGP 3, PGP 5, PGP 7)의 이산화탄소를 흡착할 수 있는 아민 그룹의 양이 줄어들어 흡착 성능이 점점 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0103] 비율이 동일한 시험시료들(PGP 0.5, PGP 1)과 비교시료들(PBDE 0.5, PBDE 1)의 시간에 따른 이산화탄소 흡착성을 비교해보면, 이들은 모두 가교에 의한 네트워크를 형성하지만 비교시료들에 비해 시험시료들의 이산화탄소 흡착성능이 우수하며, 시험시료들은 GP의 비율이 10% 미만인 경우에도 이산화탄소를 흡수하는데 유의미한 영향을 준다.
- [0104] 이것은 BDE를 사용하여 PEI를 경화시켰을 때 PEI의 문제점인 점도 특성이 해결되지 못하였기 때문이며, 그 결과 비교시료들은 낮은 이산화탄소 흡착량을 보인다.
- [0105] POSS는 BDE에 비해 PEI의 점도 문제를 해결하고 표면적을 높여주며 이산화탄소와 반응을 용이하게 해준다는 것이 입증되었다.
- [0107] 이렇게 합성된 구조체들 다양한 분석기기를 이용하여 분석한 결과 POSS의 비율이 증가할수록 열적 안정성 및 구조체의 입자성 증가시켜 PEI단점을 해결하였지만, 비교물질인 BDE는 POSS와 같은 비율로 합성하였음에도 상대적으로 가교도가 감소하여 열적으로는 순수한 PEI와 비슷한 특성을 보였고 두 구조체 모두 PEI의 비율이 줄어들어 따라 절대적인 이산화탄소 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있었다.
- [0108] 위 결과를 통해, POSS기반의 구조체는 BDE기반의 구조체보다 열적 안정성 및 이산화탄소 흡착특성에 있어서 효율적인 물질이라 판단된다
- [0110] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

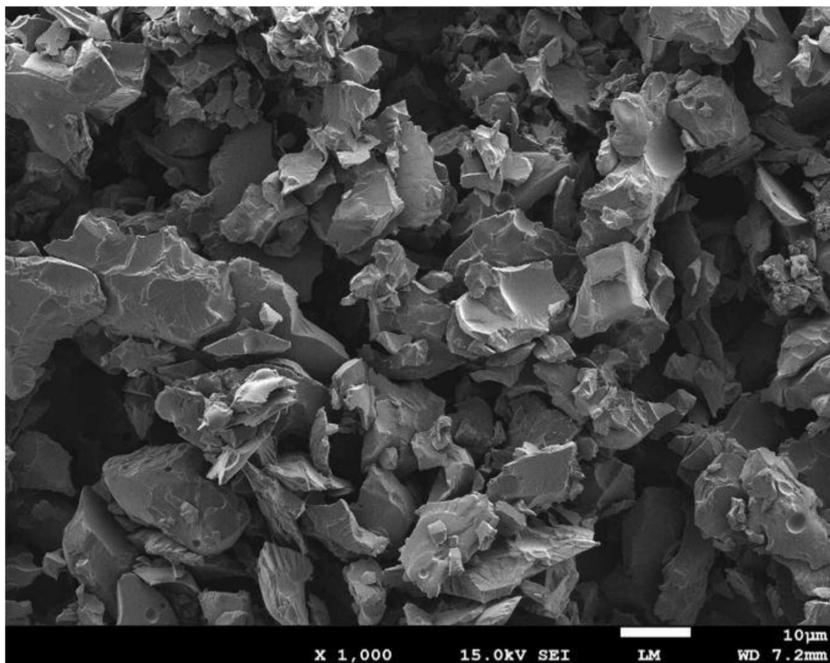
도면1



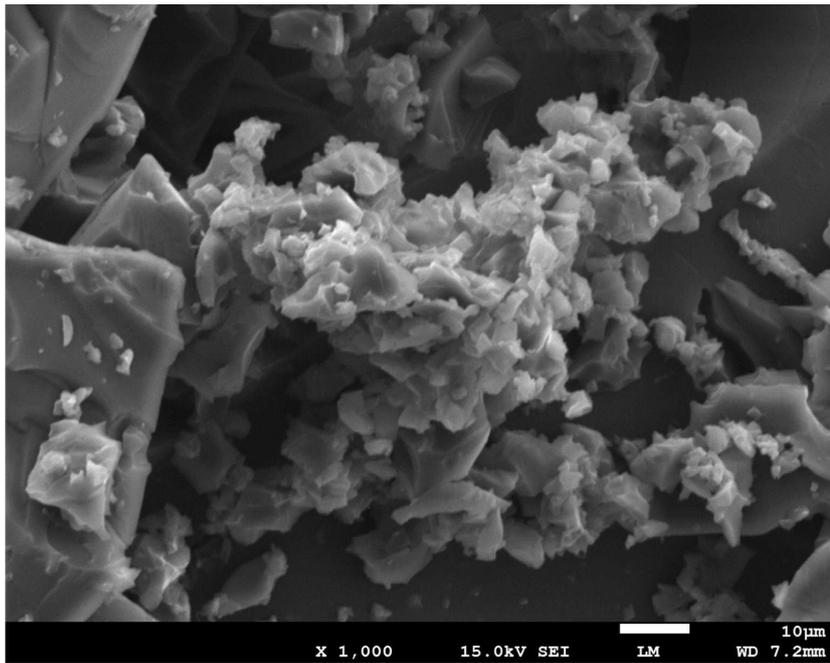
도면2



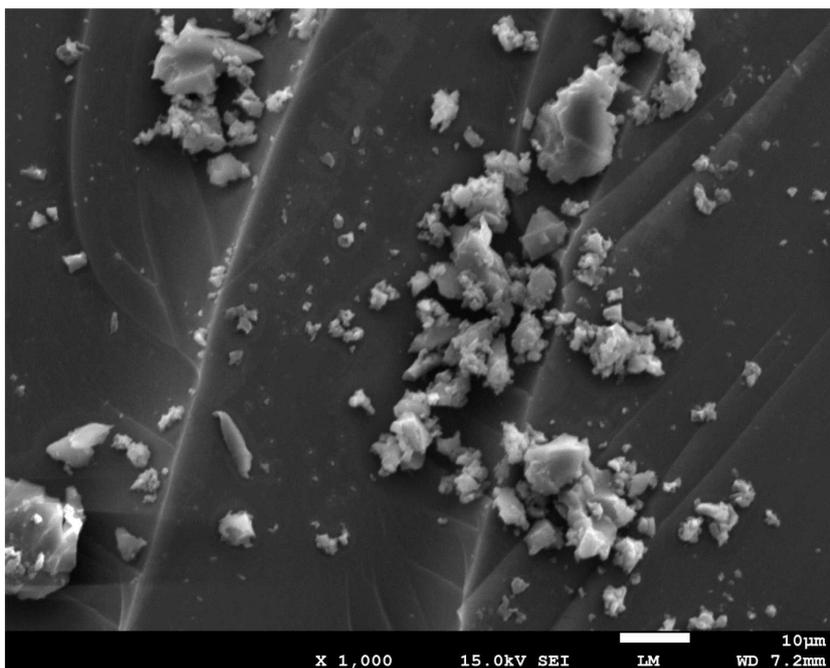
도면3



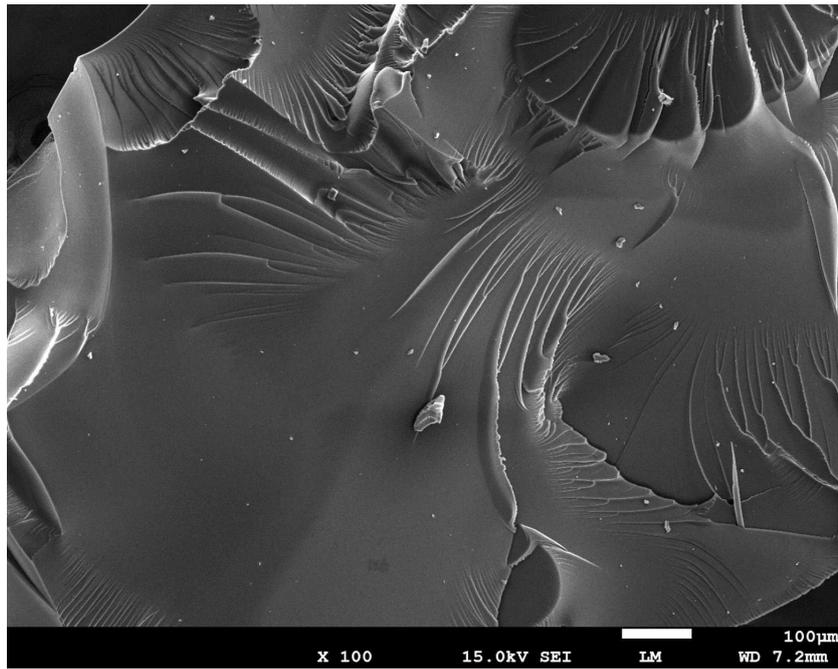
도면4



도면5



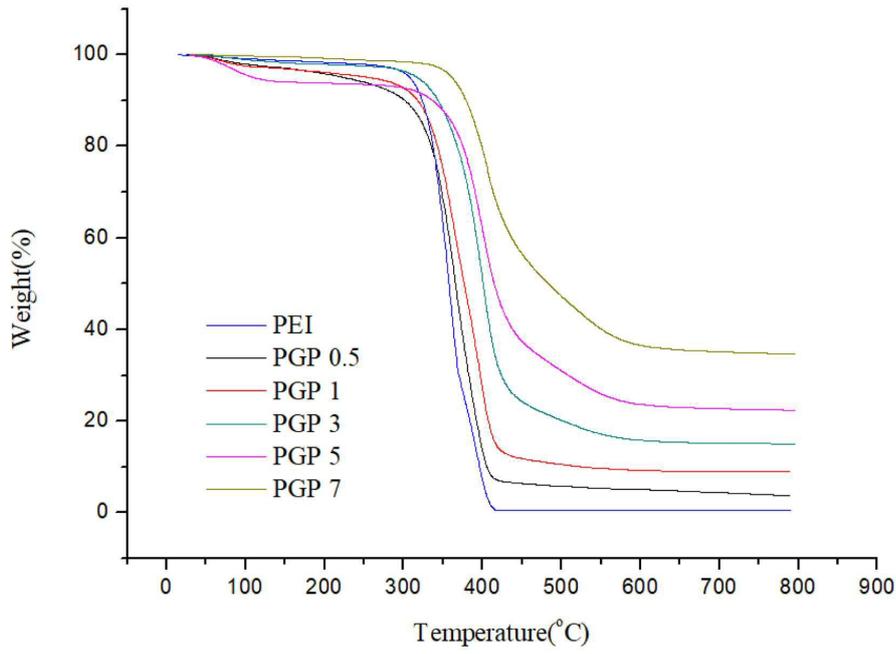
도면6



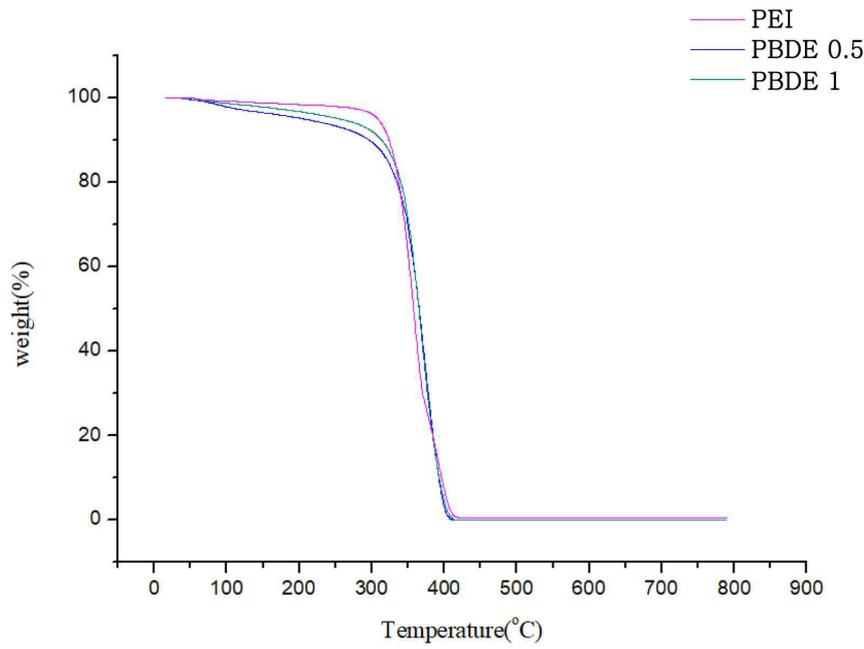
도면7

Sample	Elemental analysis (%)				
		C	O	N	Si
PBDE 1	Weight	43.18	28.98	27.84	-
	Atomic	48.62	24.50	26.88	-
PGP 1	Weight	44.52	24.66	26.22	4.60
	Atomic	50.89	21.16	25.70	2.25
PGP 3	Weight	43.82	25.97	22.63	7.57
	Atomic	50.98	22.68	22.58	3.77
PGP 5	Weight	40.96	29.24	15.65	14.15
	Atomic	49.72	26.65	16.29	7.35
PGP 7	Weight	33.68	37.88	8.12	20.32
	Atomic	43.31	36.57	8.95	11.17

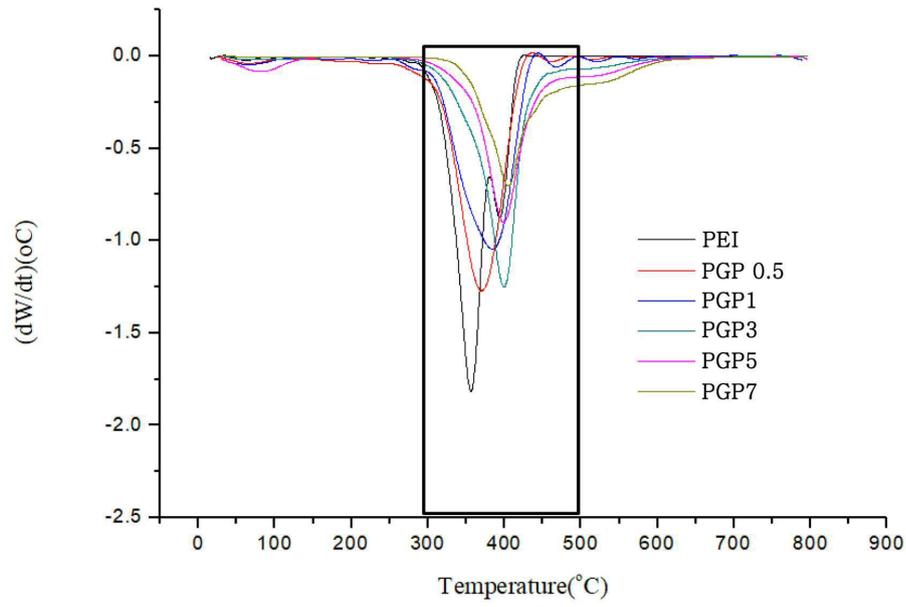
도면8



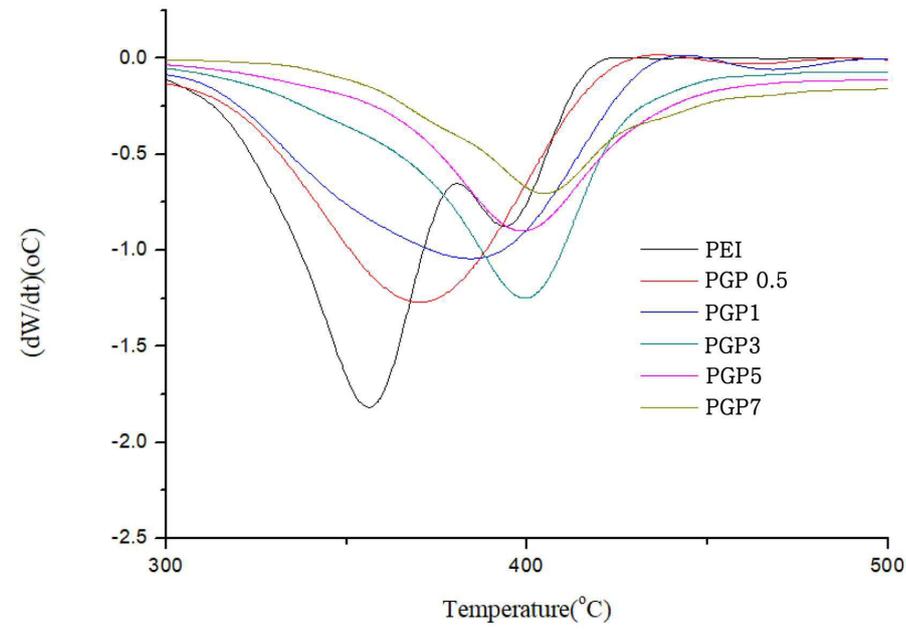
도면9



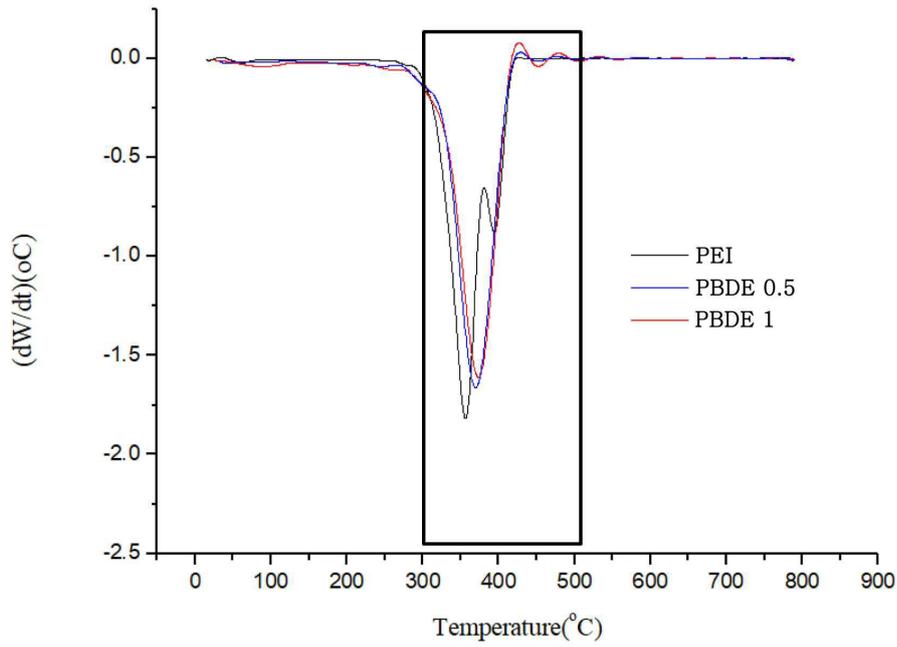
도면10



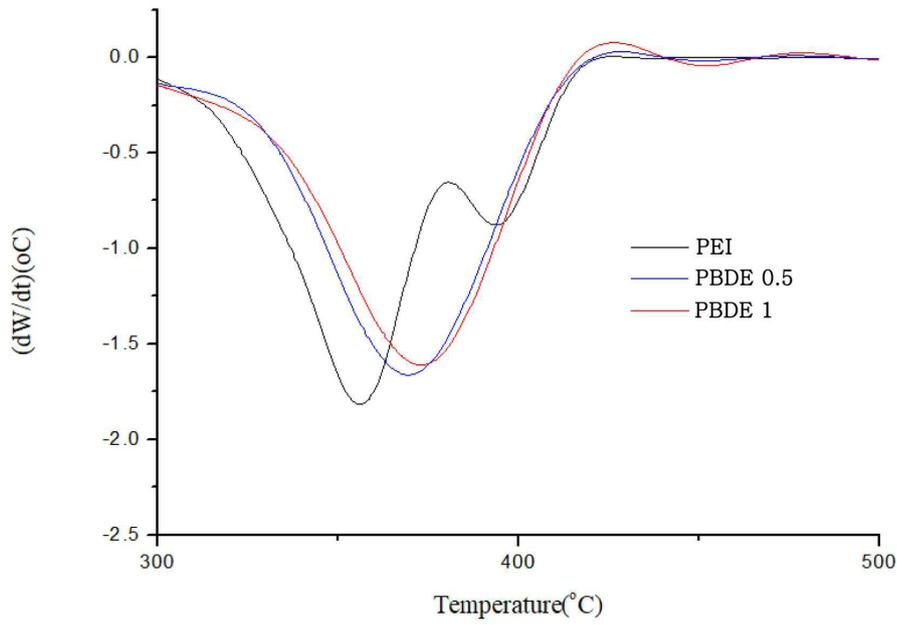
도면11



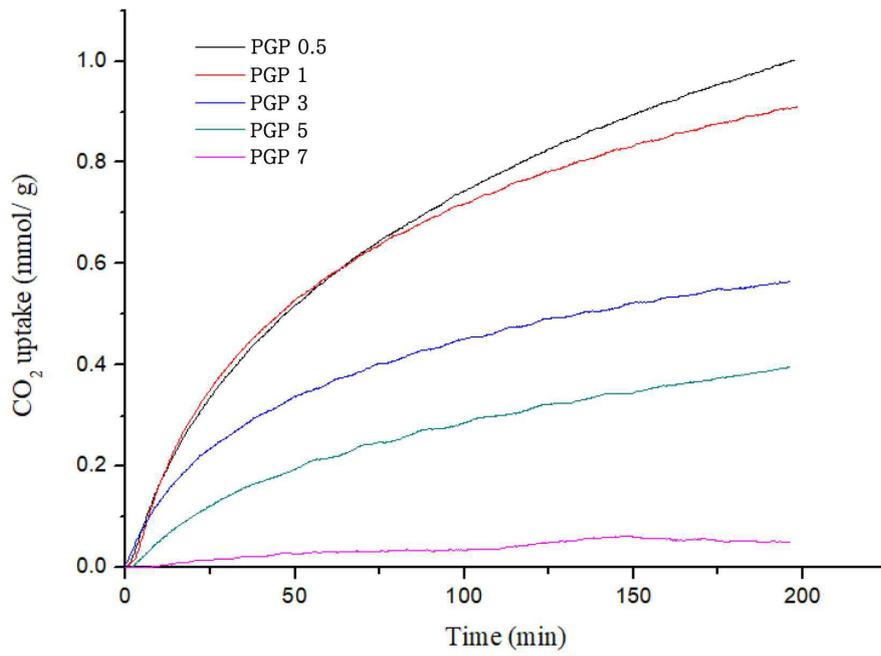
도면12



도면13



도면14



도면15

