(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0037177
(43) 공개일자 2020년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/02 (2006.01) *C08B 15/00* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 9/02 (2013.01)
C08B 15/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0038611(분할)
(22) 출원일자 2020년03월30일
심사청구일자 2020년03월30일
(62) 원출원 특허 10-2018-0038601
원출원일자 2018년04월03일
심사청구일자 2018년04월03일
(30) 우선권주장
1020170048187 2017년04월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
서영수
서울특별시 노원구 한글비석로 91 하계1차청구아파트 10동 301호
박상율
서울특별시 성동구 광나루로4나길 15, 2층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이상

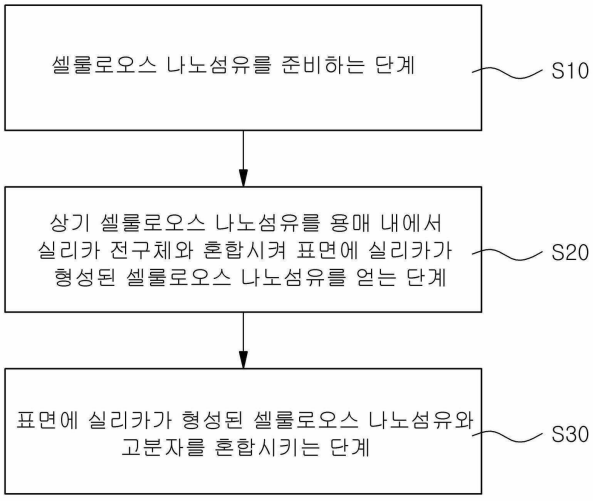
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **나노 셀룰로오스 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

나노 셀룰로오스 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다. 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법은, 셀룰로오스 나노섬유를 준비하는 단계, 셀룰로오스 나노섬유를 용매 내에서 실리카 전구체와 혼합시켜 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 실리카 입자를 부착시키거나, 실리카 코팅층을 형성하는 단계 및 실리카 입자 또는 실리카 코팅층이 형성된 셀룰로오스 나노섬유를 고분자와 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 표면 유리질화 처리된 나노 셀룰로오스를 사용함으로써, 우수한 내열성뿐만 아니라 내충격성 등의 높은 기계적 특성을 발휘하는 나노 셀룰로오스/고분자 복합체를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 7/02 (2013.01)
(72) 발명자
김효선
서울특별시 광진구 능동로34길 81, 203호

이송희
서울특별시 은평구 진흥로13길 26 대진아트빌 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415151270
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 나노융합산업핵심기술개발
연구과제명 저비용 공정 기반 셀룰로오스 나노파이버 대량 제조 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 무림피앤피(주)
연구기간 2016.07.01 ~ 2020.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 매트릭스; 및

상기 고분자 매트릭스 내에 분산되고, 표면에 실리카 입자가 부착되거나 실리카 코팅층이 형성된 셀룰로오스 나노섬유를 포함하고,

셀룰로오스 나노섬유는 수십 마이크로미터의 평균길이를 갖는 나노 셀룰로오스/고분자 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합체는, 상기 셀룰로오스 나노섬유들 사이에 실리카 입자들이 위치하여 상기 셀룰로오스 나노섬유의 가닥들이 상기 고분자 매트릭스 내에 각각 독립적으로 분산되어 있는 것인, 나노 셀룰로오스/고분자 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실리카 입자는 상기 셀룰로오스 나노섬유의 직경 대비 0.1 내지 5배의 평균 직경을 갖는 것인, 나노 셀룰로오스/고분자 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 실리카 입자는 상기 셀룰로오스 나노섬유의 직경 대비 0.5배 내지 3배의 평균 직경을 갖는 것인, 나노 셀룰로오스/고분자 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 실리카 코팅층은 상기 셀룰로오스 나노섬유 표면 상에 울퉁불퉁한 표면 거칠기를 갖도록 형성된 것인, 나노 셀룰로오스/고분자 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노 셀룰로오스/고분자 복합체는 필름 형태인 것인, 나노 셀룰로오스/고분자 복합체.

청구항 7

목재 펄프나 비목재 식물로부터 유래된 수십 마이크로미터의 평균길이를 갖는 셀룰로오스 나노섬유를 준비하는 단계;

상기 셀룰로오스 나노섬유를 유기용매 내에서 실리카 전구체와 혼합시켜 상기 실리카 전구체의 졸-겔 반응에 의해 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 실리카 입자를 부착시키는 단계; 및

상기 실리카 입자가 형성된 셀룰로오스 나노섬유를 고분자와 혼합하여, 고분자 매트릭스 내에 상기 실리카 입자가 형성된 셀룰로오스 나노섬유가 분산된 나노 셀룰로오스/고분자 복합체를 형성하는 단계를 포함하는, 나노 셀룰로오스/고분자 복합체 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 실리카 입자는 상기 셀룰로오스 나노섬유의 직경 대비 0.1 내지 5배의 평균 직경을 갖는 것인, 나노 셀룰로오스/고분자 복합체 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 실리카 입자가 형성된 셀룰로오스 나노섬유를 고분자와 혼합하는 단계는,

상기 실리카 입자 또는 실리카 코팅층이 형성된 셀룰로오스 나노섬유를 건조시키고, 상기 고분자가 용융된 상태에서 혼합되는 것인, 나노 셀룰로오스/고분자 복합체 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합체에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 나노 셀룰로오스 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 셀룰로오스(cellulose)는 자연계에서 가장 풍부한 천연 고분자 물질로서, 주로 목재 및 비목재 식물과 박테리아를 이용한 합성 등을 통해서 얻을 수 있다. 셀룰로오스는 6탄당의 글루코오스(glucose)가 β-1,4 결합으로 연결된 선형의 고분자로서, 이러한 셀룰로오스는 사슬간 수소결합을 통해 섬유를 구성한다.

[0003] 셀룰로오스 섬유는 높은 기계적 강도 및 탄성 계수뿐만 아니라, 생체 적합성 및 생분해성 등의 특성을 가짐으로써, 기존 강도 보강용 섬유상 필러를 대체한 친환경 필러로의 응용 가능성이 높다. 이에, 현재 셀룰로오스 섬유는 제지 및 의류 등의 다양한 분야에서 연구되고 있으며, 특히, 기존 섬유 강화 복합재용 무기 필러 대비 상대적으로 낮은 밀도 등의 특성을 이용하여 산업용 경량 복합재 필러로서 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 이러한 셀룰로오스는 최근에는 금속 나노입자, 탄소재료 또는 고분자 등과 융합하여 복합소재로써 사용되고 있으며, 특히, 고분자와의 복합화에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다. 단, 고분자와의 복합화를 수행할 경우에, 친수성 작용기를 갖는 셀룰로오스와 소수성 고분자와의 상용성 및 분산성을 높이는 것이 중요하며, 더불어, 셀룰로오스의 취약한 내열성을 개선시키는 것이 상기 셀룰로오스-고분자 복합체를 상업적으로 응용함에 있어 관건이 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0123799호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 우수한 내열성을 발휘하는 나노 셀룰로오스/고분자 복합체를 제공함에 있다. 또한, 고분자에 대한 나노 셀룰로오스의 분산성이 향상되어 내열성뿐만 아니라 내충격성 등의 높은 기계적 특성을 갖는 나노 셀룰로오스/고분자 복합체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나노 셀룰로오스/고분자 복합체 제조방법을 제공한다. 상기 나노 셀룰로오스/고분자 복합체 제조방법은, 셀룰로오스 나노섬유를 준비하는 단계, 상기 셀룰로오스 나노섬유를 용매 내에서 실리카 전구체와 혼합시켜 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 실리카 입자를 부착시키거나, 실리카 코팅층을 형성하는 단계 및 상기 실리카 입자 또는 실리카 코팅층이 형성된 셀룰로오스 나노섬유를 고분자와

혼합하는 단계를 포함할 수 있다.

[0008] 상기 실리카 입자를 부착시키는 단계는, 상기 셀룰로오스 나노섬유를 유기용매 내에서 실리카 전구체와 혼합시키는 것일 수 있다. 상기 실리카 입자는 상기 셀룰로오스 나노섬유의 직경 대비 0.1 내지 5배의 평균 직경을 갖는 것일 수 있다. 상기 실리카 코팅층을 형성하는 단계는, 셀룰로오스 나노섬유 수분산액 내에 실리카 전구체를 혼합시키는 것일 수 있다.

[0009] 상기 셀룰로오스 나노섬유 수분산액에 극성 유기용매를 더 첨가하는 것일 수 있다. 상기 실리카 코팅층은 상기 셀룰로오스 나노섬유 표면 상에 울퉁불퉁한 표면 거칠기를 갖도록 형성된 것일 수 있다. 상기 실리카 입자 또는 실리카 코팅층이 형성된 셀룰로오스 나노섬유를 고분자와 혼합하는 단계는, 상기 실리카 입자 또는 실리카 코팅층이 형성된 셀룰로오스 나노섬유를 건조시키고, 상기 고분자가 용융된 상태에서 혼합되는 것일 수 있다.

[0010] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 나노 셀룰로오스/고분자 복합체를 제공한다. 상기 나노 셀룰로오스/고분자 복합체는, 고분자 매트릭스 및 상기 매트릭스 내에 분산되고, 표면에 실리카 입자가 부착되거나, 실리카 코팅층이 형성된 셀룰로오스 나노섬유를 포함할 수 있다. 상기 복합체는, 상기 셀룰로오스 나노섬유들 사이에 실리카 입자들이 위치하여 상기 셀룰로오스 나노섬유의 가닥들이 상기 고분자 매트릭스 내에 각각 독립적으로 분산되어 있을 수 있다.

[0011] 상기 실리카 입자는 상기 셀룰로오스 나노섬유의 직경 대비 0.1 내지 5배의 평균 직경을 가질 수 있다. 상기 실리카 입자는 상기 셀룰로오스 나노섬유의 직경 대비 0.5배 내지 3배의 평균 직경을 가질 수 있다. 상기 실리카 코팅층은 상기 셀룰로오스 나노섬유 표면 상에 울퉁불퉁한 표면 거칠기를 갖도록 형성될 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스/고분자 복합체는 필름 형태일 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 표면 유리질화 처리된 나노 셀룰로오스를 사용함으로써, 우수한 내열성뿐만 아니라 내충격성 등의 높은 기계적 특성을 발휘하는 나노 셀룰로오스/고분자 복합체를 제조할 수 있다.

[0013] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스/고분자 복합체 제조방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스/고분자 복합체를 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1 및 제조예 1의 셀룰로오스 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 분석 사진들이다.

도 4는 본 발명의 제조예 1-1의 셀룰로오스 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 분석 사진이다.

도 5는 본 발명의 비교예 2 및 제조예 2의 나노 셀룰로오스/고분자 필름의 광학 사진과 파단면 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 분석 사진들이다.

도 6은 본 발명의 비교예 3 내지 5, 제조예 3 내지 5의 나노 셀룰로오스/고분자 필름의 광학 사진들이다.

도 7은 본 발명의 비교예 1 및 제조예 1의 셀룰로오스 나노섬유의 내열 특성을 실험한 결과를 나타낸 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0016] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.

[0017] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스/고분자 복합체 제조방법을 순서대로 나타낸 순서도이고, 도 2는 나노 셀룰로오스/고분자 복합체를 나타낸 모식도이다.

[0020] 도 1 및 도 2를 함께 참조하면, 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose nanofiber, CNF)(200)가 준비될 수 있다(S10). 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)는 평균 직경이 나노미터 사이즈를 갖고, 전체적으로 파이버(fiber)형태를 갖는 셀룰로오스일 수 있다. 구체적으로, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)는 6탄당의 글루코오스가 β-1,4 결합으로 연결된 셀룰로오스 사슬이 다발을 이루며, 사슬간 수소결합을 통해 결합한 섬유 중 평균 직경이 나노미터 사이즈를 갖는 셀룰로오스 섬유일 수 있다.

[0021] 예를 들어, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 평균 직경은 수 내지 수십 nm 구체적으로, 1nm 내지 100nm, 더 구체적으로, 5nm 내지 50nm, 보다 구체적으로, 10nm 내지 30nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 평균 길이는 마이크로 미터 사이즈를 가지며, 예컨대, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 평균 길이는 수 내지 수십㎛, 구체적으로, 1 내지 100㎛, 더 구체적으로, 5 내지 30㎛일 수 있다.

[0022] 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)를 얻는 방법으로는, 목재 펄프나 비목재 식물을 물리적 처리, 또는 화학적 처리 또는 이들의 조합에 의한 방법으로 단리(isolation)시키는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학적 처리는, 일 예로써, N-옥실 화합물, 구체적으로는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, TEMPO) 등의 산화제를 사용하여 산화 처리하는 것일 수 있다.

[0023] 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)는 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose nanofiber, CNF) 분산액으로 준비될 수 있다. 구체적으로, 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 친수성 작용기를 갖는 셀룰로오스 나노섬유(200)가 친수성 용매, 일 예로, 물에 분산된 셀룰로오스 나노섬유 수분산액일 수 있다. 예를 들어, 상기 셀룰로오스 나노섬유 수분산액 내에서 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)는 상기 수분산액의 중량 대비 0.5wt% 내지 2wt%, 일 예로, 1wt%으로 포함될 수 있다.

[0024] 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)를 용매 내에서 실리카 전구체와 혼합시킬 수 있다(S20). 이로써, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 실리카(silica)가 형성, 구체적으로, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 실리카 입자(300)가 부착되거나, 실리카 코팅층(310)을 형성시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 실리카 전구체는 상기 용매 내에서 상기 셀룰로오스 나노섬유(200) 1 중량 대비 1 내지 20중량, 일 예로 10 중량으로 혼합될 수 있다.

[0025] 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 실리카(Silica)를 형성시키는 방법으로는 본 발명의 제1 실시예와 제2 실시예를 따르는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 실시예는 상기 용매로 알코올을 사용하는 것으로, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 실리카 입자(300)가 부착되는 것일 수 있다. 상기 제2 실시예는 상기 용매로 물을 사용하는 것으로, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 실리카 코팅층(310)을 형성시키는 것일 수 있다.

[0026] 보다 구체적으로, 상기 제1 실시예는 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액 내의 물을 제거한 후 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)를 알코올, 일 예로, 에탄올에 재분산시키는 것일 수 있다. 이를 위하여, 일 예로써, 상기 분산액을 원심분리하여 물을 제거하고, 얻어진 셀룰로오스 나노섬유(200)를 에탄올에 재분산하는 과정을 적어도 2회 이상 반복할 수 있다.

[0027] 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)가 분산된 에탄올에 상기 실리카 전구체, 예를 들어, 3 내지 4개의 알콕시기를 구비하는 실란, 구체적으로, 테트라에톡시실레인(Tetraethoxy silane, TEOS), 테트라메톡시실레인(Tetramethoxy silane, TMOS), 트리에톡시에틸실레인(Triethoxyethylsilane, TEES) 또는 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(1,2-bis(triethoxysilyl)ethane, BTSE)을 혼합시킬 수 있다. 상기 실리카 전구체는 졸-겔(sol-gel) 반응을 통해 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면 상에 다수개의 입자(300) 형태의 실리카를 형성할 수 있다.

[0028] 다시 말해서, 상기 용매로 물이 아닌 알코올, 일 예로, 에탄올을 사용하고, 상기 용매 내에서 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)와 상기 실리카 전구체를 혼합하여, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 입자(300) 형태의 실리카를 부착시킬 수 있다. 이때, 상기 실리카 입자(300)는 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 분산되어 부착될 수 있다. 즉, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면은 적어도 일부가 노출될 수 있다.

[0029] 이로써, 추후 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)가 고분자(100)와 복합체(400)를 형성할 때, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)를 고분자 매트릭스(100) 내에 분산함에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200) 표면의 유리질화, 즉, 표면에 실리카를 형성하는 것에 의한 특성과 나아가, 상기 실리카 입자 자체가 갖는 부피 특성에 의하여,

셀룰로오스 나노섬유(200)들 사이의 간격을 떨어뜨려 뭉침을 방지하여 상기 고분자(100) 내에 고루 분산될 수 있도록 하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0030] 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 분산성을 향상시키기 위한 상기 실리카 입자(300)의 평균 직경은, 예를 들어, 상기 셀룰로오스 나노섬유의 평균 직경 대비 0.1배 내지 5배, 구체적으로, 0.5배 내지 3배, 더 구체적으로, 0.5배 내지 2배, 보다 구체적으로, 1배 내지 2배의 사이즈를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 실리카 입자(300)의 중량은 상기 셀룰로오스 나노섬유(200) 1 중량 대비 0.5 내지 2 중량을 가질 수 있다.

[0031] 뿐만 아니라, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면 유리질화는 상기 셀룰로오스 나노섬유(200) 자체의 낮은 내열성을 보완하는 효과를 발휘할 수 있다. 내열성 향상 특성에 대하여는 추후 보다 구체적으로 서술하기로 한다.

[0032] 상기 용매 내에 상기 실리카 전구체를 혼합시킬 경우에는 실리카 합성 반응을 촉진하기 위한 촉매를 더 첨가할 수도 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 산 용액 또는 염기성 용액일 수 있으며, 구체적으로는, 염기성 용액, 일 예로, 암모니아 수용액일 수 있다. 이후, 일 예로, 에탄올 등을 이용하여 적어도 2회 이상 세척한 후, 열풍 오븐을 이용하여 일 예로, 80℃의 조건에서 상기 실리카 입자(300)가 부착된 셀룰로오스 나노섬유(200)를 건조시킬 수 있다.

[0033] 상기 제2 실시예는 상기 셀룰로오스 나노섬유 수분산액에 상기 실리카 전구체, 구체적으로, 물유리(water glass), 즉, 소듐 실리케이트(sodium silicate, Na_2SiO_3)을 첨가하여 교반하는 것일 수 있다. 이에 따라, 상기 실리카 전구체인 소듐 실리케이트(Na_2SiO_3)가 상기 용매인 물에 의하여 소듐 옥사이드(Na_2O)와 이산화규소(SiO_2)로 이온화되고, 상기 이산화규소(SiO_2)는 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 일정 두께를 갖는 울퉁불퉁한 층(layer) 형태로 코팅될 수 있다. 이로써, 별도의 추가 공정 없이, 상기 셀룰로오스 나노섬유 수분산액 내에 바로 실리카 전구체를 투입함으로써, 보다 간단한 공정으로 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 실리카 코팅층(310)을 형성할 수 있다.

[0034] 상기 실리카 코팅층(310)은 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 일정 두께를 갖는 층이되, 구체적으로, 상기 실리카 코팅층(310)은 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면에 실리카 코팅입자(301)들이 다수개가 엉겨붙어서 형성된 것일 수 있다. 이에, 상기 코팅층(310)은 표면 거칠기를 갖는, 즉, 표면이 울퉁불퉁하게 형성된 형상일 수 있다.

[0035] 상기 수분산액 내에 극성 유기용매, 보다 구체적으로, 예를 들어, 테트라하이드로퓨란(THF), 에틸 아세테이트(EA), 아세톤(acetone), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸 설폭사이드(DMSO) 등의 극성 비양성자성(polar aprotic solvent) 유기용매 또는 예를 들어, 에탄올, 메탄올, n-부탄올, 이소프로필알콜 등의 알코올인 극성 양성자성(polar protic) 용매를 첨가할 수도 있다. 이 경우, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 용매에 의한 습윤성이 감소되어 상기 물유리에 의해 형성되는 실리카 코팅층(310)의 표면 거칠기가 더 증가할 수 있다.

[0036] 상기 실리카 코팅층(310) 또한 전술된 바와 마찬가지로, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200) 표면의 유리질화 및 상기 일정 두께를 갖는 울퉁불퉁한 표면 특성에 의하여, 셀룰로오스 나노섬유(200)들 사이의 간격을 떨어뜨려 뭉침을 방지하여 고분자 매트릭스(100)내의 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 분산성을 향상시키고, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 낮은 내열성을 극복할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0037] 예를 들어, 상기 실리카 코팅층(310)은 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 직경 대비 0.1배 내지 3배, 구체적으로, 0.4배 내지 2배의 평균 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 실리카 코팅층(310)의 중량은 상기 셀룰로오스 나노섬유(200) 1 중량 대비 0.5 내지 2 중량을 가질 수 있다.

[0038] 상기 실리카 전구체를 혼합시에 상기 용매 내에 촉매인 일 예로, 아세트산 수용액을 첨가할 수 있다. 이후, 일 예로, 물 및 에탄올을 이용하여 수 차례 세척한 후, 일 예로, 열풍 오븐을 이용하여 80℃ 조건에서 상기 실리카 코팅층(310)이 형성된 셀룰로오스 나노섬유(200)를 건조시킬 수 있다.

[0039] 상기 실리카 입자(300) 또는 실리카 코팅층(310)이 형성된 셀룰로오스 나노섬유(200)를 고분자(100)와 혼합시킬 수 있다(S30). 상기 고분자(100)는 상기 셀룰로오스와 복합체를 형성할 수 있는 것이라면 크게 제한이 있지는 않으나, 상기 고분자는 예를 들어, 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE), 폴리젖산(polylactic acid, PLA), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)등의 열가소성 고분자일 수 있다.

[0040] 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)와 상기 고분자(100)를 혼합할 때에 상기 고분자(100)는 용융(melt) 상태의 고분자일 수 있다. 이를 위하여, 상기 고분자(100) 및 상기 표면에 실리카가 형성된 셀룰로오스 나노섬유(200)를 고온 조건에서 혼합시킬 수 있다. 이 경우, 상기 혼합은 용매가 없는 조건에서 수행되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)는 상기 고분자(100) 중량 대비 1wt% 내지 10wt%, 구체적으로, 1wt% 내지 5wt%, 더 구체적으로, 2wt% 내지 4wt%으로 혼합될 수 있다.

[0041] 일 예로써, 상기 혼합은 멜트 믹서(melt mixer) 내에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합은 상기 고분자가 용융될 수 있는 고온 조건, 구체적으로, 100℃이상의 온도, 더 구체적으로, 100℃ 내지 300℃, 보다 구체적으로, 110℃ 내지 270℃에서 수행될 수 있으며, 이러한 고온 조건은 상기 고분자의 종류에 따라 달라질 수 있다. 일 예로써, 상기 고분자가 폴리프로필렌인 경우, 상기 혼합은, 130℃ 내지 180℃, 구체적으로, 120℃ 내지 160℃, 일 예로, 140℃의 온도 범위에서 1분 내지 10분, 일 예로, 5분간 수행될 수 있다. 상기 혼합 후에는 상온(25℃)에서 냉각시킬 수 있다.

[0042] 경우에 따라서는, 상기 고분자(100)에 녹는점 근처의 온도까지 열을 가하여 상기 고분자(100)를 용융시킨 다음, 건조된 상태의 상기 표면에 실리카가 형성된 셀룰로오스 나노섬유(200)를 혼합시킬 수도 있다. 상기 녹는점은 상기 고분자의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[0043] 이에 따라, 상기 표면에 실리카가 형성된 셀룰로오스 나노섬유(200)가 고분자 매트릭스(100) 내에 분산된 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합체(400)를 형성할 수 있다. 상기 복합체(400)는 상기 표면에 형성된 실리카, 구체적으로, 실리카 입자(300) 또는 실리카 코팅층(310), 더 구체적으로는 실리카 입자(300)가 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)들 사이의 뭉침을 방지함으로써, 상기 고분자 매트릭스(100) 내에 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)들이 고루 분산될 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0044] 뿐만 아니라, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면 유리질화, 즉, 실리카 코팅은, 주로 고온 환경에서 나타나는 상기 셀룰로오스 나노섬유(200) 자체의 낮은 내열 특성을 극복할 수 있도록 한다. 즉, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)의 표면을 유리질화, 즉, 실리카를 코팅함으로써, 상기 셀룰로오스 나노섬유(200)와 고분자(100)의 복합체(400)를 형성할 때 고온(예를 들어, 100℃ 내지 300℃)조건에 의하여 셀룰로오스 나노섬유(200)의 열산화 및 열분해가 발생할 수 있는 우려를 없앨 수 있다. 이에 따라, 상기 셀룰로오스 나노섬유/복합체(400)는 높은 내열성을 발휘할 수 있으며, 나아가, 내충격성 등의 높은 기계적 특성 또한 발휘할 수 있다.

[0045] 상기 셀룰로오스 나노섬유/복합체(400)는 일 예로써, 필름(film) 형태로 제조될 수 있다. 이로써, 높은 내열성 및 내충격성을 요하는 예를 들어, 강화 플라스틱 분야에 적용될 수 있으며, 일 예로써, 차량 외장재, 특히, 전기차의 배터리 보호막 등에 사용될 수 있다.

[0047] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0049] <제조예 1: 실리카 입자를 구비하는 셀룰로오스 나노섬유 제조>

[0050] 1wt% 셀룰로오스 나노섬유(0.5g) 수분산액 50g을 준비하였다. 상기 수분산액을 원심분리하여, 상기 수분산액 내의 물을 제거하고 에탄올에 분산시키는 과정을 2회 반복하였다. 이에 얻어진 셀룰로오스 나노섬유를 에탄올 60ml에 재분산시킨 다음 1시간 동안 초음파 처리 및 교반하였다. 그런 다음, 상온(25℃)에서 5g의 테트라에톡시 실레인(Tetraethoxy silane, TEOS)을 투여하고, 30분 동안 초음파 처리 및 교반하였다. 이후, 암모니아 수용액을 2ml 투여한 후 2시간 동안 교반하고 30분간 방치한 후, 에탄올을 이용하여 3회 세척한 다음, 열풍 오븐을 이용하여 80℃에서 건조시켰다.

[0052] <제조예 1-1: 실리카 코팅층이 형성된 셀룰로오스 나노섬유 제조>

[0053] 전술된 제조예 1의 셀룰로오스 나노섬유 수분산액 50g에 5g의 소듐 실리케이트(sodium silicate, Na_2SiO_3)을 투입한 후, 30분간 초음파 처리 및 교반하였다. 이후, 상온(25℃)에서 아세트산 1ml을 첨가한 후 약 12시간 동안 교반하고 30분간 방치한 후, 물을 이용하여 2회, 에탄올을 이용하여 3회 세척한 다음, 열풍 오븐을 이용하여 80

℃에서 건조시켰다.

[0055] <제조예 2: 실리카 입자를 구비하는 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합 필름 제조>

[0056] 전술된 제조예 1에 따라 제조된 셀룰로오스 나노섬유와 폴리프로필렌(PP)을 멜트 믹서(melt mixer)에 넣고, 140℃에서 5분간 혼합한 후 상온에서 냉각하여 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합체를 제조하였다. 상기 복합체를 140℃로 예열된 핫 프레스(hot press)로 압착하여 실리카 입자를 구비하는 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합 필름을 제조하였다.

[0057] 동일한 방법으로 실리카 입자를 구비하는 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합 필름을 제조하되, 고분자로 폴리프로필렌(PP)외에 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)(제조예 3), 폴리젖산(polylactic acid, PLA)(제조예 4) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)(제조예 5)을 사용하여 제조예 3 내지 5의 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합 필름을 각각 추가로 제조하였다. 이때, 상기 고분자의 종류에 따라서, 멜트 믹서에서의 온도 조건은 각각 상이하게 설정되었다.

[0059] <비교예 1: 셀룰로오스 나노섬유 제조(실리카 미포함)

[0060] 전술된 제조예 1와 동일한 방법을 사용하되, 실리카 전구체인 테트라에톡시실레인(Tetraethoxy silane, TEOS)을 첨가하지 않아, 실리카를 포함하지 않은 셀룰로오스 나노섬유를 제조하였다.

[0062] <비교예 2: 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합 필름 제조(실리카 미포함)

[0063] 전술된 비교예 1의 셀룰로오스 나노섬유를 폴리프로필렌(PP)과 함께 멜트 믹서(melt mixer)에 넣고 140℃ 에서 5분간 혼합한 후, 상온에서 냉각하여 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합체를 제조하였다. 상기 복합체를 140℃로 예열된 핫 프레스(hot press)로 압착하여 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합 필름을 제조하였다.

[0064] 동일한 방법으로 실리카를 포함하지 않는 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합 필름을 제조하되, 고분자로 폴리프로필렌(PP)외에 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)(비교예 3), 폴리젖산(polylactic acid, PLA)(비교예 4) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)(비교예 5)을 사용하여 비교예 3 내지 5의 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합 필름을 각각 제조하였다. 이때, 상기 고분자의 종류에 따라서, 멜트 믹서에서의 온도 조건은 각각 상이하게 설정되었다.

[0066] 하기의 표 1은 전술된 제조예 1, 1-1, 비교예 1의 셀룰로오스 나노섬유와, 제조예 2 내지 5 및 비교예 2 내지 5의 셀룰로오스 나노섬유/고분자 필름을 각각 제조할 시 달리한 구체적인 조건들을 정리한 것이다.

표 1

[0067]

	셀룰로오스 나노섬유		실리카	고분자 (용융온도조건)	복합체 필름
	용매	실리카 전구체			
제조예 1	에탄올	TEOS	입자	-	-
제조예 1-1	물	소듐 실리케이트	코팅층	-	-
제조예 2	에탄올	TEOS	입자	폴리프로필렌(PP)(140℃)	필름 제조
제조예 3	에탄올	TEOS	입자	저밀도 폴리에틸렌(LDPE)(120℃)	필름 제조
제조예 4	에탄올	TEOS	입자	폴리젖산(PLA)(190℃)	필름 제조
제조예 5	에탄올	TEOS	입자	폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)(265℃)	필름 제조
비교예 1	에탄올	TEOS	-	-	-
비교예 2	에탄올	TEOS	-	폴리프로필렌(PP)(140℃)	필름 제조
비교예 3	에탄올	TEOS	-	저밀도 폴리에틸렌(LDPE)(120℃)	필름 제조
비교예 4	에탄올	TEOS	-	폴리젖산(PLA)(190℃)	필름 제조
비교예 5	에탄올	TEOS	-	폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)(265℃)	필름 제조

[0068] 도 3(a)는 본 발명의 비교예 1의 주사전자현미경(SEM), 도 3(b)는 제조예 1의 주사전자현미경(SEM), 도 3(c) 및 도 3(d)는 제조예 1의 투과전자현미경(TEM) 분석 사진들이다.

[0069] 도 3(a) 및 도 3(b)를 비교하면, 비교예 1의 경우, 평균 직경이 30 내지 50nm, 수십 마이크로 미터의 길이를 갖는 셀룰로오스 나노섬유가 관찰되었으며, 표면에 형성된 어떤 것도 보이지 않았다. 단, 도 3(b)의 경우, 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 실리카 입자가 고루 분산되어 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0070] 도 3(c) 및 도 3(d)를 참조하여, 상기 셀룰로오스 나노섬유의 구조를 보다 자세히 살펴보면, 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 셀룰로오스 나노섬유의 직경에 대비 유사하거나 약간 큰, 약 0.5배 내지 3배 정도의 사이즈를 갖는 실리카 입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0071] 특히, 도 3(d)와 같이, 셀룰로오스 나노섬유가 뭉쳐있는 부분에서도 상기 셀룰로오스 나노섬유 각각의 가닥들이 독립적으로 존재하고 있는 것을 확인할 수 있는 바, 이는 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 형성된 실리카 입자들에 의한 것으로 해석할 수 있다.

[0073] 도 4는 본 발명의 제조예 1-1의 셀룰로오스 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 분석 사진이다.

[0074] 도 4를 참조하면, 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 실리카가 입자 형태가 아닌 울퉁불퉁한 층의 형태로 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0076] 도 5(a) 및 도 5(b)는 각각 본 발명의 비교예 2 및 제조예 2의 나노 셀룰로오스/고분자 복합 필름의 광학 사진들이고, 도 5(c) 및 도(d)는 각각 비교예 2 및 제조예 2의 파단면 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 분석 사진들이다.

[0077] 도 5(a) 및 도 5(c)를 참조하면, 비교예 2의 복합필름의 경우, 셀룰로오스 나노섬유가 분산되지 않고 덩어리져서 육안으로도 하얀색으로 관찰되는 것을 알 수 있다. 이는 실리카가 코팅되지 않아 필름 내에서 분산성이 현저히 떨어진 결과로 해석된다.

[0078] 반면, 도 5(b) 및 도 5(d)를 참조하면, 제조예 2의 복합필름의 경우, 셀룰로오스 나노섬유가 잘 분산되어 필름이 전체적으로 투명하며 파단면에서도 독립적인 셀룰로오스 나노섬유가 관찰되지 않음을 확인할 수 있다. 이는 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 형성된 실리카 입자에 의한 것으로 해석된다.

[0080] 도 6(a) 내지 도 6(c)는 각각 본 발명의 비교예 3과 제조예 3, 비교예 4와 제조예 4, 비교예 5와 제조예 5의 복합 필름의 광학 사진들이다.

[0081] 도 6(a) 내지 도 6(c)를 참조하면, 비교예들(비교예 3, 4 및 5)과 비교했을 때, 제조예들(제조예 3, 4 및 5) 모두 셀룰로오스 나노섬유가 잘 분산되어 필름이 전체적으로 투명한 것을 확인할 수 있다. 이는 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 형성된 실리카 입자에 의한 것으로 해석된다.

[0083] 도 7은 본 발명의 비교예 1 및 제조예 1의 셀룰로오스 나노섬유의 내열 특성을 실험한 결과를 나타낸 사진들이다. 실험으로는, 비교예 1 및 제조예 1의 셀룰로오스 나노섬유에 각각 200℃의 온도로 열처리를 하여 열에 의한 변화를 관찰하였다. 보다 구체적인 결과를 위하여 열처리 시간을 10분, 2시간, 24시간으로 각각 달리하여 열처리가 지속됨에 따른 열에 의한 변화도 함께 관찰하였다.

[0084] 도 7을 참조하면, 비교예 1(좌측 사진들)의 경우, 표면 유리질화 되지 않은 셀룰로오스 나노섬유는 열에 의하여 열산화, 열분해가 진행되어 색의 변화가 눈에 띄게 관찰되었고, 열처리 시간이 증가할수록 색의 변화가 점점 진해지는 것을 확인할 수 있다.

[0085] 반면, 제조예 1(우측 사진들)의 경우, 열처리 시간이 10분, 2시간이 지나도 육안으로는 관찰되기 힘든 정도로 셀룰로오스 나노섬유의 색변화가 나타나지 않았으며, 열처리 시간이 24시간이 지난 후에야 비로소 색변화가 아주 미세하게 관찰되었다. 즉, 표면 유리질화된 셀룰로오스 나노섬유는 실리카에 의해 열산화가 매우 더디게 진행될 수 있었던 것으로 해석된다.

[0087] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

[0088] 100: 고분자(매트릭스) 200: 셀룰로오스 나노섬유

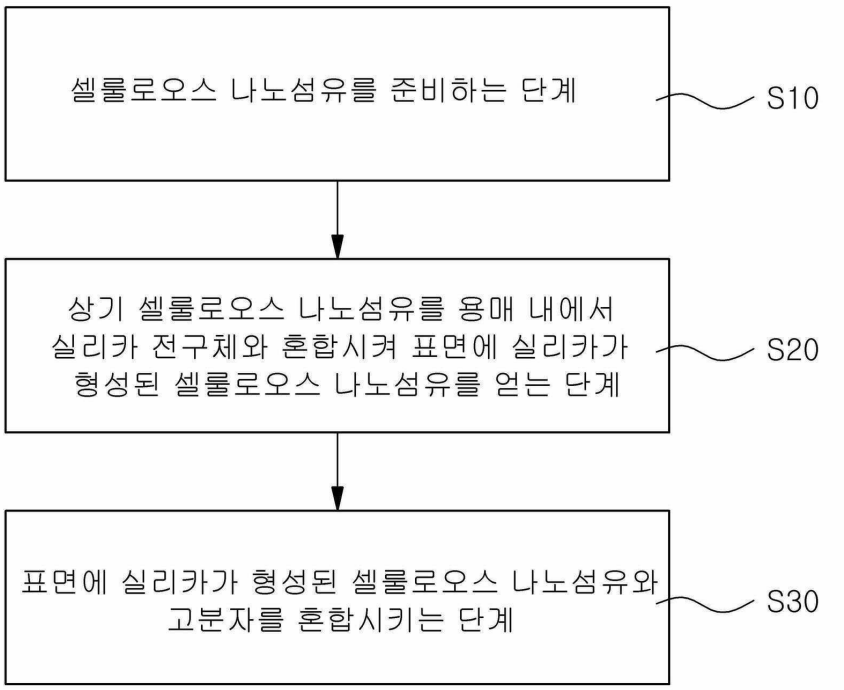
300: 실리카 입자 301: 실리카 코팅입자

310: 실리카 코팅층

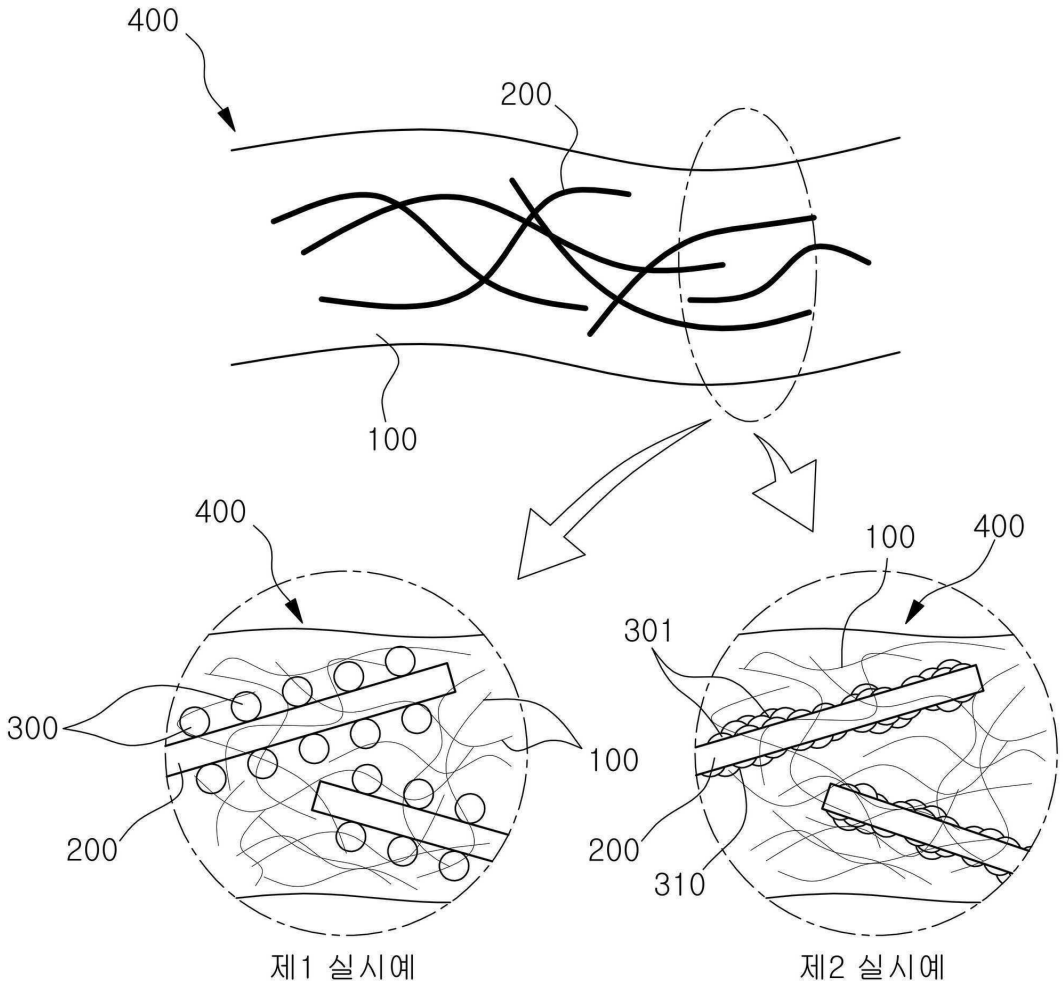
400: 셀룰로오스 나노섬유/고분자 복합체

도면

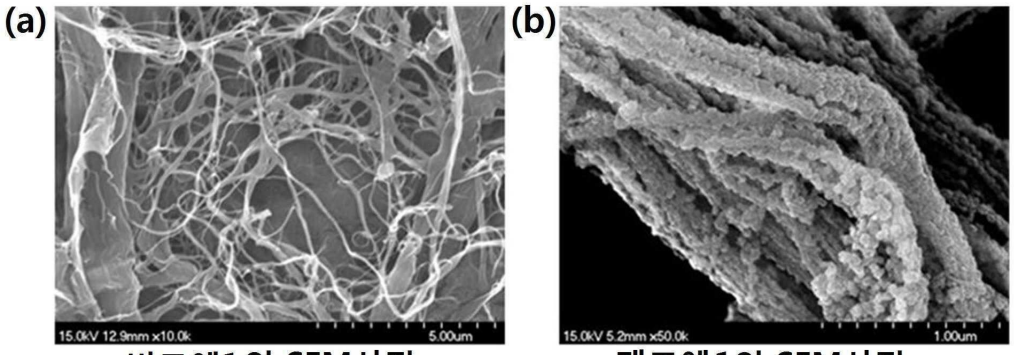
도면1



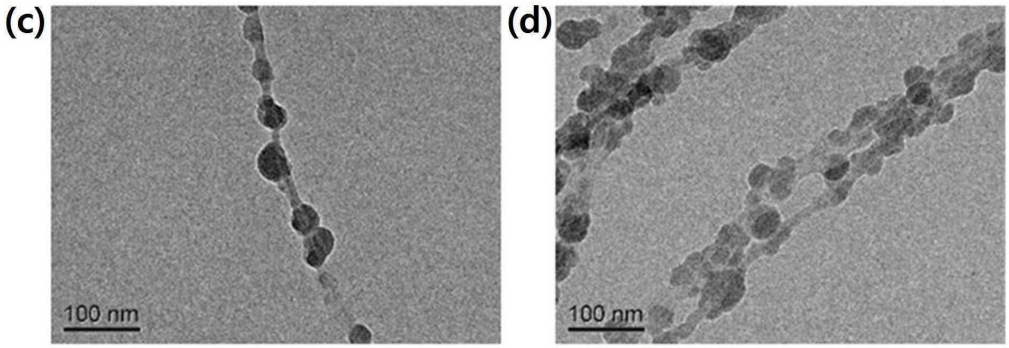
도면2



도면3

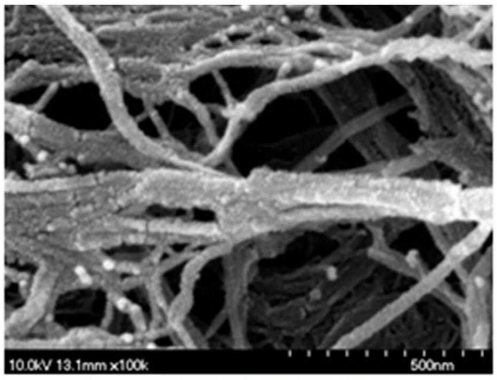


비교예1의 SEM사진 제조예1의 SEM사진



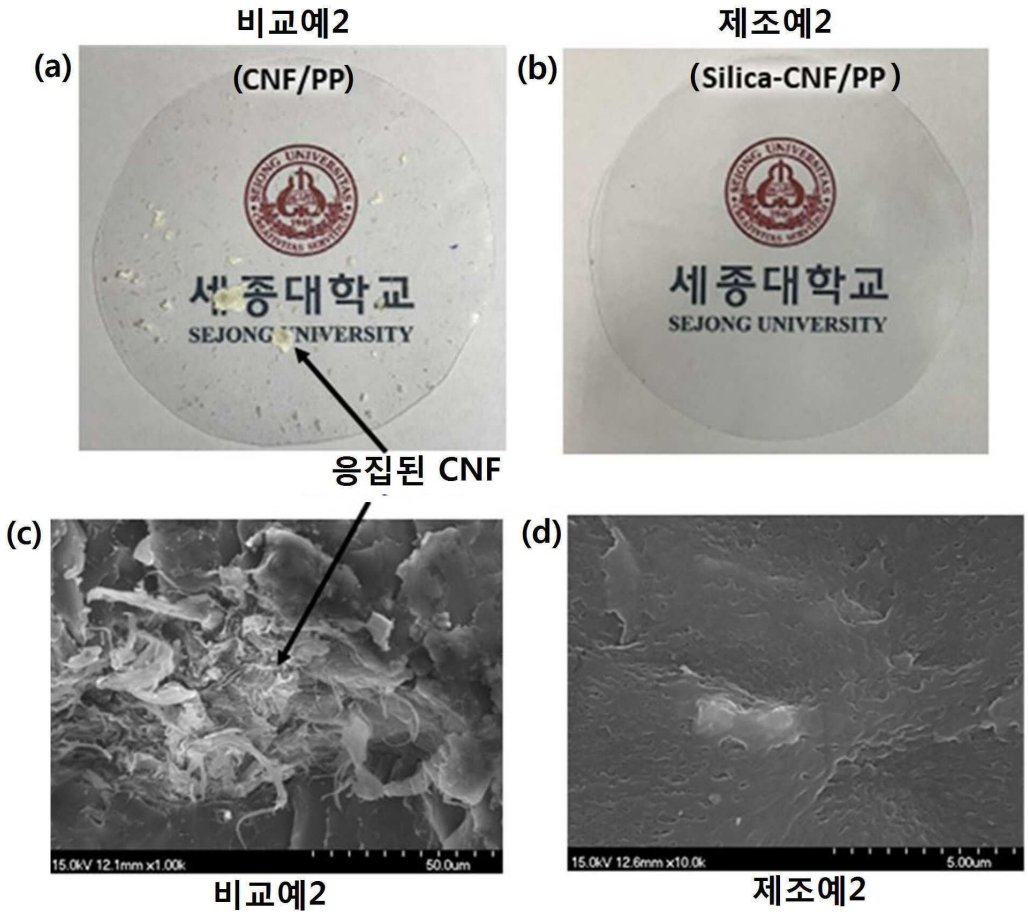
제조예1의 TEM사진 제조예1의 TEM사진

도면4



제조예1-1의 SEM사진

도면5


비교예2
제조예2
(a)
(CNF/PP)
(b)
(Silica-CNF/PP)
세종대학교
SEJONG UNIVERSITY
응집된 CNF
(c)
(d)
15.0kV 12.1mm x1.00k
50.0um
15.0kV 12.6mm x10.0k
5.00um
비교예2
제조예2

도면6

(a)



비교예3의 필름 사진



제조예3의 필름 사진

(b)

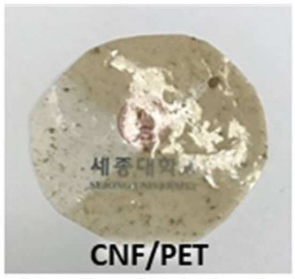


비교예4의 필름 사진



제조예4의 필름 사진

(c)



비교예5의 필름 사진



제조예5의 필름 사진

도면7

