

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0069622

(43) 공개일자 2023년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08B 15/00 (2006.01) D06M 11/45 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08B 15/00 (2013.01)

D06M 11/45 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0155809

(22) 출원일자 2021년11월12일

심사청구일자 2021년11월12일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

심상은

인천광역시 연수구 송도문화로28번길 81, 105동 903호

황소산

인천광역시 미추홀구 한나루로463번길 56, 1층

이경원

인천광역시 미추홀구 용정공원로83번길 49 인하대 해리움 1332호

(74) 대리인

특허법인 공간

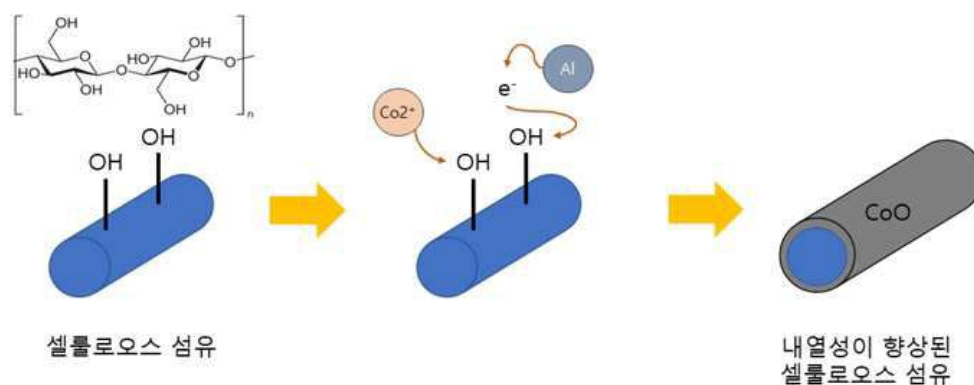
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법 및 상기 셀룰로오스가 혼합된 셀룰로오스 복합체의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법에 관한 것으로서, 알루미늄을 환원제로 하여, 셀룰로오스에 알루미늄 분말과 철, 니켈 및 코발트 중 하나 이상의 전구체 분말과 0 내지 25 ℃에서 혼합하는 제1단계; 상기 혼합한 분말에 수분을 첨가하고 35 내지 95 ℃에서 가열함으로써, 셀룰로오스 표면에 금속산화물 셸을 형성하는 제2단계; 및 산 세척하여 잔여 알루미늄 분말을 제거하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법에 관한 것이다.

## 대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                               |
|-------------|-----------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1415172966                                    |
| 과제번호        | 20010265                                      |
| 부처명         | 산업통상자원부                                       |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원                                   |
| 연구사업명       | 소재부품기술개발(R&D)                                 |
| 연구과제명       | 첨단산업분야 수요대응 250도C 고내열 난연성 친환경 실리콘계 발포 탄성소재 개발 |
| 기 여 율       | 1/1                                           |
| 과제수행기관명     | 한국바이오젠(주)                                     |
| 연구기간        | 2021.01.01 ~ 2021.12.31                       |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

알루미늄을 환원제로 하여, 셀룰로오스에 알루미늄 분말을 철, 니켈 및 코발트 중 하나 이상의 금속 전구체 분말과 0 내지 25 ℃에서 혼합하는 제1단계;

상기 혼합한 분말에 수분을 첨가하고 35 내지 95 ℃에서 가열함으로써, 셀룰로오스 표면에 금속산화물 셀을 형성하는 제2단계; 및

산 세척하여 잔여 알루미늄 분말을 제거하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스는 분말 형태로서 입자 크기가 10 내지 200  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 염화철(II), 염화철(III), 염화니켈, 염화코발트, 질산철(II), 질산철(III), 질산니켈 및 질산코발트로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 분말 100 중량부에 대하여 알루미늄 분말 80 내지 120 중량부 및 철, 니켈, 코발트 중 하나 이상의 금속 전구체 분말 200 내지 500 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산 세척은 1M 농도의 HCl 수용액으로 2 내지 3회 실시하는 것을 특징으로 하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법으로부터 제조된 내열성이 향상된 셀룰로오스.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법 및 상기 셀룰로오스가 혼합된 셀룰로오스 복합체의 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 본래 셀룰로오스가 갖는 저내열 특성을 개선할 수 있도록 금속 산화물 셀이 코팅되는 것을 특징으로 하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법 및 상기 셀룰로오스가 혼합된 셀룰로오스 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 셀룰로오스(Celluloses)는 수백에서 수천 개의 D-포도당 단위체들이  $\beta(1\rightarrow4)$  글리코사이드 결합으로 연결된 선형 사슬이 중첩된 격자형의 다당류로, 화학식이  $(C_6H_{10}O_5)_n$  인 유기 화합물이다. 셀룰로오스는 녹색식물, 다양한 형태의 조류 및 난균류의 1차 세포벽의 중요한 구조적인 구성 요소이다. 어떤 종류의 세균은 셀룰로오스를 분비하여 미생물막을 형성한다. 셀룰로오스는 지구 상에서 가장 풍부한 유기 화합물이다. 식물은 해마다 1,014 kg의 셀룰로오스를 만들어내는데, 이는 지구상의 유기화합물들 중 가장 많은 양이다. 면섬유의 셀룰로오스 함량은 90%이고, 목재의 셀룰로오스 함량은 40~50%이며, 건조된 삼(hemp)의 셀룰로오스 함량은 약 57%이다.
- [0003] 셀룰로오스는 주로 판지 및 종이 제조에 사용된다. 소량이라도 셀로판, 레이온과 같은 다양한 파생 상품으로 전환된다. 에너지 작물의 셀룰로오스를 셀룰로오식 에탄올(cellulosic ethanol)과 같은 바이오 연료로 전환하는 것은 재생 가능한 연료 공급원으로 개발 중에 있다. 산업용 셀룰로오스는 주로 목재 펄프 및 면섬유로부터 얻는다.
- [0004] 천연 고분자인 셀룰로오스의 특성은 기계적 강도는 우수하지만 내열성은 좋지 않다. 최근 잇달아 발생하는 대형 화재로 인해 소재산업 전반에 걸쳐 내열소재에 대한 수요가 증가하고 있으므로 종래의 셀룰로오스가 갖고 있는 부족한 내열성을 보완할 필요가 있다.
- [0005] 이와 관련하여, 등록특허공보 제10-1650355호(2016.08.23. 공고)는 셀룰로오스 기재 상에 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 전기방사법으로 코팅한 후 세라믹 코팅막을 구비한 내열성 나노섬유필터에 관한 것으로서, 종래에 사용되던 유리섬유 필터의 사용량을 저감하기 위해 셀룰로오스의 내열성을 보완함으로써 종래 유리섬유 사용으로 인한 환경오염과 작업자의 건강 위협을 줄이는데 목적이 있다. 하지만, 전기방사법을 이용한 고분자의 코팅은 공정의 단계가 많고 생산 단가가 높으며 산업의 수요를 대응하기 어려운 한계가 있다.
- [0006] 또한, 등록특허공보 제10-2230457호(2021.03.22. 공고)는 실리카로 코팅한 셀룰로오스의 관한 것으로서, 상세하게는 셀룰로오스의 내열성과 기계적 강도를 향상시키기 위해 용매하에서 테트라에톡시실레인(TEOS) 전구체와 촉매를 이용해 셀룰로오스 표면을 실리카로 코팅하였다.
- [0007] 그러나, 전술한 바와 같이 셀룰로오스 및 코팅하고자 하는 금속 전구체를 습식 환경인 용매에 분산하는 방법을 채택하는 경우에는 금속 전구체를 이용한 셀 형성반응 이후에 용매의 세척 및 건조 과정이 필연적으로 수반되는데, 이 과정에서 금속 산화물 표면에 금속수산화물 간의 수소결합으로 인해 셀룰로오스가 응집되는 문제가 발생하였다.
- [0008] 이에 용매를 사용하지 않고, 금속산화물을 셀룰로오스에 코팅하는 방법 또한 연구되었으나 복잡한 공정과 높은 비용이 요구되는 문제가 있었다. 따라서, 응집 문제가 발생하는 습식 환경에서의 금속산화물 코팅방법을 대체할 수 있는 건식 공정 기반의 금속산화물 코팅방법의 연구개발이 필요한 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-1650355호(2016.08.23. 공고)  
(특허문헌 0002) 등록특허공보 제10-2230457호(2021.03.22. 공고)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 습식 환경에서의 금속산화물 코팅방법 대신 건식 환경에서의 금속의 반응성을 이용한 산화환원 반응을 통해 용이하게 제조 가능한 건식 공정 기반의 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 또한, 상기 제조방법으로부터 제조된 내열성이 향상된 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 복합체의 제조방법을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은 알루미늄을 환원제로 하여, 셀룰로오스에 알루미늄 분말을 철, 니켈 및 코발트 중 하나 이상의 금속 전구체 분말과 0 내지 25 ℃에서 혼합하는 제1단계; 상기 혼합한 분말에 수분을 첨가하고 35 내지 95 ℃에서 가열함으로써, 셀룰로오스 표면에 금속산화물 셀을 형성하는 제2단계; 및 산 세척하여 잔여 알루미늄 분말을 제거하는 제3단계;를 포함하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법을 제공하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 셀룰로오스는 분말 형태로서 입자 크기가 10 내지 200  $\mu\text{m}$ 인 것을 사용할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 일 실시예로서, 상기 금속 전구체는 염화철(II), 염화철(III), 염화니켈, 염화코발트, 질산철(II), 질산철(III), 질산니켈 및 질산코발트로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 일 실시예로서, 상기 셀룰로오스 분말 100 중량부에 대하여 알루미늄 분말 80 내지 120 중량부 및 철, 니켈, 코발트 중 하나 이상의 금속 전구체 분말 200 내지 500 중량부를 포함될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 일 실시예로서, 상기 산 세척은 0.01 내지 5 M 농도의 산성 또는 염기성 수용액으로 1 회 이상 실시하고, 상기 바람직하게는 산성 수용액을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 1M 농도의 HCl을 포함하는 수용액으로 2 내지 3회 실시할 수 있다.
- [0017] 본 발명은 상기 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법으로부터 제조된 내열성이 향상된 셀룰로오스를 제공할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0018] 본 발명은 알루미늄을 환원제로 하여 셀룰로오스에 철, 니켈, 코발트 등의 전구체를 첨가하여 금속의 반응성을 이용하는 간단한 건식 공정에 의해 셀룰로오스 표면에 금속 산화물 셀이 형성되어 내열성이 향상된 셀룰로오스를 제조할 수 있어, 비용절감 및 생산성 향상을 도모할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 의해 제조된 내열성이 향상된 셀룰로오스는 셀룰로오스 표면에 금속 산화물 셀이 코팅된 분말 형태로서, 금속 산화물 셀이 내열성을 향상시키면서 복합체와의 상호작용을 증가시킴으로서 기존의 셀룰로오스 소재 고유의 저내열성 문제를 해결할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 내열성이 향상된 셀룰로오스의 모식도를 나타낸 것이다.
- 도 2는 1) 본 발명의 금속 산화물 셀의 제조 반응식 및 2) 종래 수열합성에 따른 금속 산화물 셀의 제조 반응식을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 제조에 1 셀룰로오스 SEM 이미지의 성분 맵핑 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2의 셀룰로오스 복합체에 대한 TGA(열중량분석기) 그래프를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0023] 이하, 본 발명에 따른 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법을 상세하게 설명한다. 이하에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고 동일한 작용효과를 이루는 것은 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.
- [0024] 상기 본 발명에 따르면, 알루미늄을 환원제로 하여, 셀룰로오스에 알루미늄 분말을 철, 니켈 및 코발트 중 하나

이상의 금속 전구체 분말과 0 내지 25 ℃에서 혼합하는 제1단계; 상기 혼합한 분말에 수분을 첨가하고 35 내지 95 ℃에서 가열함으로써, 셀룰로오스 표면에 금속산화물 셀을 형성하는 제2단계; 및 산 세척하여 잔여 알루미늄 분말을 제거하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스의 제조방법이 제공된다.

- [0025] 본 발명에 있어서, 제1단계는 셀룰로오스 분말과 알루미늄 분말을 철, 니켈 및 코발트 중 하나 이상의 전구체 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계로, 혼합 시의 온도를 0 내지 25 ℃로 한다. 이는, 혼합 온도를 0 ℃ 미만으로 할 경우 응결현상으로 인해 물이 맺힐 수 있고, 25 ℃를 초과할 경우에는 혼합 중에 일부 반응이 일어나 응집되어 알루미늄 분말과 철, 니켈 및 코발트 중 하나 이상의 전구체 분말이 충분히 혼합될 수 없기 때문이다. 바람직하게는 상기 알루미늄 분말과 철, 니켈 및 코발트 중 하나 이상의 전구체 분말은 0 내지 25 ℃, 보다 바람직하게는 5 내지 15 ℃에서 혼합되며, 혼합 시간은 특별히 한정되지 않으나 적어도 10분 이상 실시되는 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 셀룰로오스는 분말 형태로서 입자 크기가 10 내지 200  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10 내지 100  $\mu\text{m}$  인 것을 사용할 수 있다. 상기 셀룰로오스의 입자 크기가 10  $\mu\text{m}$  미만인 경우에는 혼합과정에서 셀룰로오스 분말들이 응집되는 문제가 있다.
- [0027] 또한, 상기 셀룰로오스 분말 100 중량부에 대하여 알루미늄 분말 80 내지 120 중량부 및 철, 니켈, 코발트 중 하나 이상의 금속 전구체 분말 200 내지 500 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 셀룰로오스 분말 100 중량부에 대해 철, 니켈 및 코발트 중 하나 이상의 전구체 분말이 200 중량부 미만으로 포함될 시에는 셀룰로오스 복합체의 내열성 향상이 미미한 문제가 있고, 500 중량부를 초과할 시에는 고분자 복합체의 물성이 확보되지 않는 문제가 있다.
- [0028] 상기 금속 전구체 분말은 알루미늄보다 반응성이 낮은 물질이면 모두 사용될 수 있어 특정 물질로 한정되지 않으나, 바람직하게는 염화철(II), 염화철(III), 염화니켈, 염화코발트, 질산철(II), 질산철(III), 질산니켈 및 질산코발트 중 하나 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 염화니켈, 염화코발트, 질산니켈 및 질산코발트 중에서 하나 이상일 수 있으며, 가장 바람직하게는 염화코발트 및 질산코발트 중 하나 이상일 수 있다.
- [0029] 상기 알루미늄은 구형으로 표면이 산화되어 매우 안정하고, 전도성이 거의 없어 반응성이 매우 낮음에 따라 분말 표면을 화학적으로 개질하거나 금속 전구체를 코팅 또는 도핑하기 어려운 상태인 것을 특징으로 한다. 또한, 크기를 한정하지는 않으나, 바람직하게는 0.1 mm 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 제2단계는 상기 혼합분말에 35 내지 95 ℃에서 가열함으로써, 알루미늄 환원제와 철, 니켈 및 코발트 중 하나 이상의 금속 전구체가 반응하여 셀룰로오스 표면에 금속산화물 셀을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 제2단계에서 있어서 상기 수분은 물 또는 수증기이고, 반응물로서 상기 제2단계에 포함되어 금속 전구체로부터 금속 산화물이 형성될 수 있도록 산소 원자를 공급한 후 수소 기체를 발생시키는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또한, 상기 수분은 혼합한 분말에 소량 포함되는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 상기 혼합한 분말 및 수분의 비율이 중량부를 기준으로 1 : 0.05 내지 0.5 로 첨가되는 것을 특징으로 한다. 이는, 수분이 0.05 미만으로 첨가될 시, 금속 전구체에 산소 원자를 원활히 공급할 수 없고, 0.5를 초과할 경우에는 수분이 반응물로서 작용하는 것이 아니라 금속 전구체를 모두 용해하게 되어 용매로서 작용하기 때문이다.
- [0033] 상세하게는 상기 제2단계는 도 2의 1)을 참고하여 설명할 수 있다.
- [0034] 도 2의 1)은 본 발명에 따라 셀룰로오스 표면에 금속산화물 셀이 형성되는 반응식을 나타낸 것으로서, 이를 참고하면 상기 제2단계에서 35 내지 95 ℃에서 가열함에 따라 알루미늄 분말과 철, 니켈 및 코발트 중 하나 이상의 금속 전구체는 산화환원 반응에 의해 알루미늄으로부터 전자가 이동하고, 상기 전구체는 금속 산화물로 산화되어 도 1에 도시된 바와 같이 셀룰로오스 표면에 금속 산화물 셀이 만들어진다.
- [0035] 상기 제2단계에서의 가열은 35 내지 95 ℃, 바람직하게는 50 내지 90 ℃, 보다 바람직하게는 60 내지 85℃ 에서 이뤄지는 것을 특징으로 한다. 이는, 상기 제2단계에서 금속 양이온이 금속 산화물이 생성될 때, 반응의 활성화 에너지가 높기 때문에 35 ℃ 미만의 경우 금속 산화물의 생성이 용이하게 일어나지 않으며, 95 ℃를 초과하는 경우에는 수화물인 금속 전구체 분말에 포함된 수분이 제거되어 알루미늄 분말의 산화가 발생하지 않고, 금속 전구체 분말의 음이온이 기화되어 염소 기체 및 질소산화물( $\text{NO}_x$ ) 기체가 발생하여 인체에 유해할 수 있다.
- [0036] 상기 가열 시간은 1 내지 2분으로도 충분하나, 경우에 따라 5분 이상 실시될 수도 있다.

- [0037] 상기 제3단계는 산 세척하여 잔여 알루미늄 분말을 제거하는 단계이다.
- [0038] 상기 산 세척은 0.01 내지 5 M 농도의 산성 또는 염기성 수용액으로 1 회 이상 실시하고, 상기 바람직하게는 산성 수용액을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 산성 수용액에 포함되는 성분으로서 질산, 황산, 염산을 포함하는 강산이 사용될 수 있고, 가장 바람직하게는 1M 농도의 HCl을 포함하는 수용액을 사용하여 2 내지 3회 실시할 수 있다.
- [0039] 이어서, 세척 단계로서 증류수로 2 내지 3회 세척한 후에 진공 펌프와 필터를 사용하여 증류수를 제거하거나 또는 빠른 건조를 위해 증류수 세척 이후 아세톤으로 세척을 실시할 수 있으나, 이로써 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 추가적으로, 수분 제거를 위한 건조 단계를 수행할 수 있다. 건조 방법은 공지된 건조 방법이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 50 내지 70 °C 온도 조건의 건조기내에서 0.5 내지 24 시간 동안 건조할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상기 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는, 내열성이 향상된 셀룰로오스가 제공된다.
- [0042] 또한, 본 발명은 상기 내열성이 향상된 셀룰로오스가 혼합된 셀룰로오스 복합체 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따르면, 상기 내열성이 향상된 셀룰로오스는 고분자와 혼합 및 반응시켜 셀룰로오스 복합체 또는 셀룰로오스 고분자 복합체를 제조할 수 있으며, 셀룰로오스가 혼합된 셀룰로오스 복합체의 내열성 향상 목적으로 충전제로서 내열성이 향상된 셀룰로오스를 응용할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 셀룰로오스 복합체 제조방법의 일예로서, 양 말단에 비닐기를 포함하는 폴리디메틸실록산 100 중량부에 대하여 양 말단에 실라놀기를 포함하는 폴리디메틸실록산 40 내지 70 중량부 및 백금 촉매 0.1 내지 2 중량부를 포함하는 제1 용액; 및 양 말단에 수소를 포함하는 폴리디메틸실록산 30 내지 50 중량부, 상기 내열성이 향상된 셀룰로오스 1 내지 10 중량부 및 지연제 0.001 내지 1 중량부를 포함하는 제2 용액;을 혼합 및 교반한 후, 온도 50 내지 120 °C에서 5 내지 60 분간 발포 및 경화반응을 수행하여 제조될 수 있다.
- [0045] 상기 백금 촉매는 백금 금속 단독 혹은 담지체에 백금이 담지된 형태가 사용될 수 있으며, 상기 담지체는 활성탄, 제올라이트, 유기금속골격체 등이 제한없이 사용될 수 있다.
- [0046] 상기 지연제는 복합체를 구성하는 고분자 및 이에 포함된 작용기, 촉매, 중합반응의 종류 등의 요건에 따라 적합한 지연제를 사용할 수 있으나, 실리콘 폼 계열의 고분자를 사용하는 경우에는 2,4,6,8-테트라메틸 테트라비닐사이클로 테트라실록산이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0047] 이하, 본 발명의 보다 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 제조예 1
- [0049] 상기 비치리된 셀룰로오스(입자크기: 51 μm, 시그마알드리치 제) 1.0 g, 알루미늄 0.8 g 및 금속 전구체 분말( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 3.0g 첨가한 후 막대 등의 도구를 이용하여 상온보다 낮은 온도인 15 °C 에서 혼합하였다.
- [0050] 다음으로, 상기 혼합된 분말에 증류수 0.5 ~ 1.0 g 을 넣은 후 60 °C 로 가열하고, 반응이 1 ~ 2분 내에 일어나지 않으면 80 °C로 가열하여 반응을 유도하여 반응이 완료된 후, 0.1 M HCl 수용액과 증류수를 이용하여 각 2회씩 세척하고 필요에 따라서 추가로 아세톤으로 세척후 건조하여 금속 산화물이 건식코팅된 셀룰로오스를 수득하였다.
- [0051] 제조예 2
- [0052] 상기 비치리된 셀룰로오스 1.0 g, 알루미늄 1.0 g 및 금속 전구체 분말( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 5.0g 첨가한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 금속 산화물이 건식코팅된 셀룰로오스를 수득하였다.
- [0053] 비교제조예 1
- [0054] 물(용매) 50 g에 비치리된 셀룰로오스 1.0g, 알루미늄 1.0g 및 금속 전구체( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 5.0g 넣고 전구체를 완전히 용해한 후 테플론 라이너를 사용하는 가압용기에 120 °C에서 2시간 동안 가열하여 금속 산화물이 습식코팅된 셀룰로오스를 수득하였다.
- [0055] 비교제조예 2

[0056] 비처리된 셀룰로오스를 준비하였다.

[0057] 실시예 1

[0058] 상온에서 비닐 종결 폴리디메틸실록산(Vinyl terminated polydimethylsiloxane, 바이오젠 제(RF-VN)) 100 phr, 실라놀 종결 폴리디메틸실록산(Silanol-terminated polydimethylsiloxane, 바이오젠 제(RF-OH)) 60 phr 및 백금 촉매(신에즈 제(PL-56)) 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고, 하이드라이드 종결 폴리디메틸실록산(Hydride terminated polydimethylsiloxane, 바이오젠 제(RF-HD)) 40 phr, 지연제로서 2,4,6,8-테트라메틸 테트라비닐사이클로 테트라실록산(2,4,6,8-Tetramethyl tetravinylcyclo tetrasiloxane, 시그마알드리치 제) 0.0022 phr, 상기 제조예 1의 금속산화물이 건식코팅된 셀룰로오스 5 phr 을 섞어 B제를 만든다. 상기 A 제 및 B 제를 2 분간 교반한 후, 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행하여 셀룰로오스 복합체를 수득하였다.

[0059] 실시예 2

[0060] 상기 제조예 1의 금속 산화물이 건식코팅된 셀룰로오스 대신 제조예 2의 금속 산화물이 습식코팅된 셀룰로오스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 셀룰로오스 복합체를 수득하였다.

[0061] 비교예 1

[0062] 상기 제조예 1의 금속 산화물이 건식코팅된 셀룰로오스 대신 비교제조예 1의 금속 산화물이 습식코팅된 셀룰로오스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 셀룰로오스 복합체를 수득하였다.

[0063] 비교예 2

[0064] 상기 제조예 1의 금속 산화물이 코팅된 셀룰로오스 대신 비교제조예 2의 비처리된 셀룰로오스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 셀룰로오스 복합체를 수득하였다.

[0065] 비교예 3

[0066] 금속 산화물이 코팅된 셀룰로오스 또는 비처리된 셀룰로오스가 첨가되지 않은 실리콘 폼 100%를 준비하였다.

[0067] 실험예 1: 원소 및 표면 분석

[0068] 주사전자현미경-에너지분산형 엑스선분광기(SEM-EDX)를 이용하여 상기 제조예 1의 금속산화물이 코팅된 셀룰로오스내 원소비율을 측정한 결과를 아래 표 1에 기재하였고, 또한, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 상기 제조예 1의 셀룰로오스에 대한 성분 맵핑 분석 결과를 도 3에 나타내었다.

【표 1】

| 원소종류 | 원소비율 (%) |
|------|----------|
| C    | 60.83    |
| O    | 16.94    |
| Al   | 0.51     |
| Co   | 21.72    |
| 합계   | 100.0    |

[0069]

[0070] 도 3을 참조하면, 제조예 1의 셀룰로오스에 포함된 금속산화물은 산화코발트로서, 코발트(Co)가 셀룰로오스(C) 전반에 골고루 코팅되어 있고, 알루미늄(Al)은 대부분 제거된 것을 확인하였다.

[0071] 실험예 2: 복합체 물성 확인

[0072] 충전제로서 상기 제조예 및 비교제조예에서 제조한 금속산화물이 코팅된 셀룰로오스 또는 비처리된 셀룰로오스가 도입된 셀룰로오스 복합체에 대하여 ASTM D638에 준하여 인장강도를 측정한 결과를 아래 표 2에 기재하였다. 또한, 복합체의 내열성은 열중량 분석기(TGA)에서 초기 복합체의 질량의 95 % 가 되는 지점의 온도를 측정하여 도 4에 나타내었다.

【표 2】

| 구 분  | 충진제 종류            | 충진제 함량 (wt%) | 실리콘 함량 (wt%) | 인장강도 (KPa) |
|------|-------------------|--------------|--------------|------------|
| 실시예1 | 금속 산화물 건식코팅 셀룰로오스 | 2.5          | 97.5         | 125        |
| 실시예2 | 금속 산화물 건식코팅 셀룰로오스 | 2.5          | 97.5         | 130        |
| 비교예1 | 금속 산화물 습식코팅 셀룰로오스 | 2.5          | 97.5         | 94         |
| 비교예2 | 비처리된 셀룰로오스        | 2.5          | 97.5         | 60         |
| 비교예3 | -                 | -            | 100          | 90         |

[0073]

[0074]

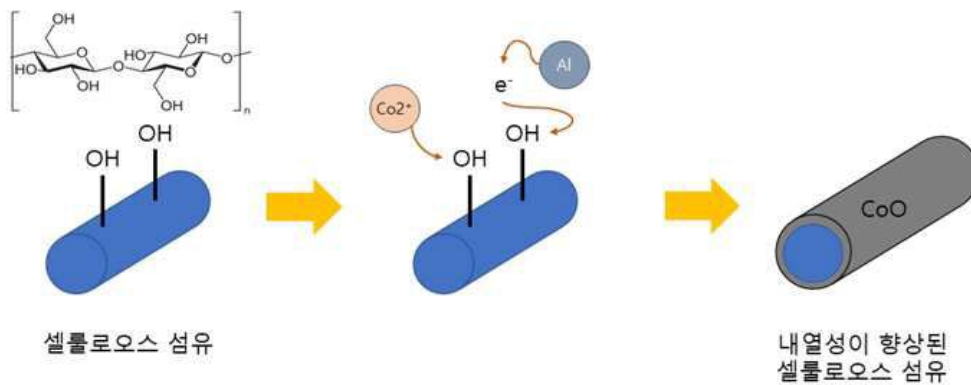
표 2를 참조하면, 실시예 1 및 2의 금속 산화물이 건식코팅된 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 복합체의 인장강도가 비교예 1의 금속 산화물이 습식코팅된 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 복합체 대비 최소 33% 향상되는 것으로 나타났다.

[0075]

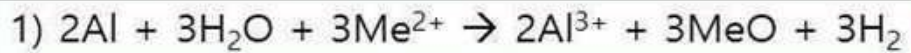
도 4를 참조하면, 실시예 1의 셀룰로오스 복합체의  $t_{95}$ 는 339 °C로 높은 반면, 비교예 2의 셀룰로오스 복합체의  $t_{95}$ 는 314 °C로 25°C나 낮은 것으로 나타나, 금속 산화물이 건식코팅된 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 복합체의 내열성이 금속산화물 습식코팅된 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 복합체보다 높은 것으로 확인되었다.

## 도면

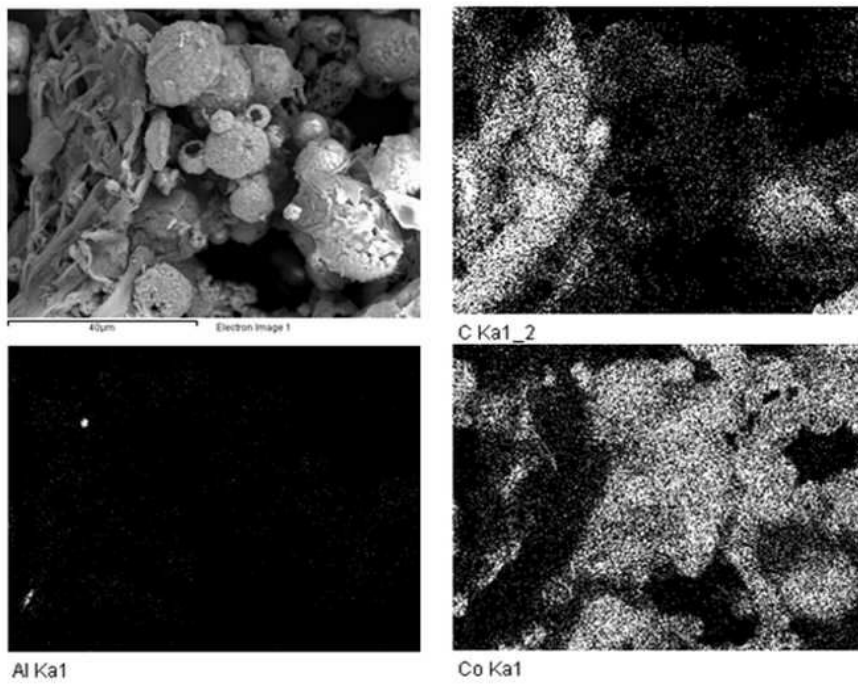
### 도면1



### 도면2



도면3



도면4

