(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0130842
(43) 공개일자 2023년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/28 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08J 9/40 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/28 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2022-0027928
(22) 출원일자 2022년03월04일
심사청구일자 2022년03월04일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김재환
인천광역시 남동구 에코중앙로 96, 902동 1301호 (논현동, 에코메트로 9블록 한화 꿈에그린아파트)
(74) 대리인
특허법인세신

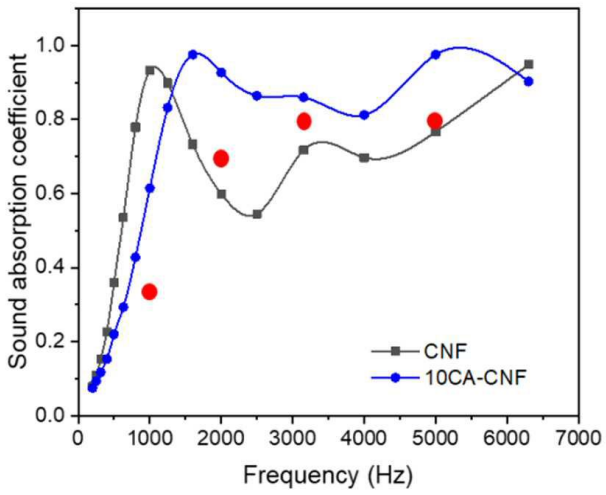
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **친환경 경량 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 나노셀룰로오스와 친환경 가교제를 이용하여 나노셀룰로오스 폼(foam) 흡음재를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 친환경 경량 소수성 나노셀룰로오스 폼 흡음재에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 셀룰로오스 나노파이버, 가교제 및촉매제를 혼합 및 교반하여 친환경 나노셀룰오스 폼을 제조하는 방법과 상기 폼을 사용한 친환경 흡음재에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 경량성, 높은 공극률, 높은 압축강도, 우수한 열적 안정성, 소수성 그리고 흡음률을 가지는 친환경 경량 소수성 흡음재를 제공한다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
C08J 9/40 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)
C08J 2301/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128927
과제번호	64082-1
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	국책과제 운영지원비(산학회계)
연구과제명	나노셀룰로오스 기반 미래 복합재 3단계 1차년도
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.04.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 나노파이버, 가교제 및 촉매제를 혼합 및 반응시켜 젤 용액을 제조하는 단계;

상기 젤 용액을 성형 및 냉동하는 단계;

상기 냉동된 반응물을 아세톤에 담가서 물과 아세톤으로 용매치환을 하는 단계; 및

상기 반응물을 가열 건조하여 셀룰로오스 폼 흡음재를 제조하는 단계를 포함하는 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가교제는 셀룰로오스 나노파이버 중량 대비 2~10 중량%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 가교제와 상기 촉매제는 2:1 내지 3:1의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 가교제는 구연산, 글리세롤 석신산 무수물, 산화 수크로스, 탄닌산, 아스파르트산 및 글루탐산으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매제는 아인산염, 디소듐 포스페이트, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 및 디포타슘 포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 나노셀룰로오스 폼 흡음재를 옥타데실아민 및 비닐트리메톡시실란를 포함하는 혼합용액에 침지 및 건조하여 소수성 처리하는 단계를 추가로 포함하는, 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되고, 밀도가 24.0 mg/cm^3 이하, 공극률은 98.6% 이상, 10% 변형률에서 압축강도가 10kPa 이상, 흡음율이 3 kHz 이상에서 0.8 이상인, 나노셀룰로오스 폼 흡음재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노셀룰로오스와 친환경 가교제를 이용하여 나노셀룰로오스 폼(foam) 흡음재를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 친환경 경량 소수성 나노셀룰로오스 폼 흡음재에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 셀룰로오스 나노파이버, 가교제 및촉매제를 혼합 및 교반하여 친환경 나노셀룰오스 폼을 제조하는 방법과 상기 폼을 사용한 친환경 흡음재에 관한 것으로서, 본 발명의 나노셀룰로오스 폼은 친환경성을 가지면서 가볍고 흡음성능이 우수하다.

배 경 기 술

[0002] 지구온난화, 환경 문제로 인해 선진국에서는 기술 선도의 개념에서 벗어나 친환경, 탄소배출 저감, 에너지/온실

가스 저감, 재활용 촉진과 같은 환경친화적 개념이 정착되고 이를 수출장벽으로 활용하고 있다. 자동차의 의장 및 편의 부품에 사용되는 대부분의 소재는 화학소재로, 다양한 세계적으로 강화되는 환경규제에 대응하고 기존 석유화학 소재의 대체를 통해 전 과정에서 에너지 절약, 탄소저감 및 온실가스 배출을 감소시킬 수 있으며, 재활용이 가능하고 기존 제품의 대체를 통한 경량화를 기대할 수 있는 환경친화적 소재가 요구되고 있다. 친환경 소재는 기존 석유계 화학소재의 문제점인 유해화학물질, VOC, 플라스틱 부품의 리사이클 어려움 등의 문제를 해결하기 위해 산업계에서 많은 개발이 이루어지고 있다.

[0003] 흡음재는 자동차, 항공기 건물 등의 정숙한 공간을 제공하는데 중요한 요소이다. 흡음재에는 폴리우레탄, PVC(Poly Vinyl Chloride), EVA(Ethylene Vinyl Acetate), EPDM(Ethylene Propylene Diene M-class), 멜라민 등의 재료가 사용되고 있으나 재활용성이 어려워 환경 오염의 문제점이 있다. 따라서 에너지 절약, 온실가스 배출 감소, 유해화학물질 저감, VOC 저감, 그리고 지속가능한 경량 친환경 흡음재가 요구되고 있다.

[0004] 한국등록특허 제10-2358824호는 나노결정성 셀룰로오스를 제조하는 방법 및 이를 발포체로 제조하는 방법을 개시한다.

[0005] 또한, 한국등록특허 제10-1712243호는 나노피브릴 셀룰로오스 함유 에어로젤 및 이의 제조방법을 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 친환경적이며 경제적이며 쉬운 방법으로, 나노셀룰로오스의 일종인 셀룰로오스 나노파이버(Cellulose Nanofiber, CNF)를 사용하고 구연산(citric acid, CA)과 같은 친환경 가교제와 촉매제를 추가하여 경량 친환경 폼을 제조하는 방법과, 향상된 기계적 강도와 열적 안정성 그리고 좋은 흡음성능을 갖는 나노셀룰로오스 폼 흡음재를 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 본 발명의 목적은 소수성을 갖는 경량 친환경 흡음재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 과제는, 셀룰로오스 나노파이버, 가교제 및 촉매제를 혼합 및 반응시켜 젤 용액을 제조하는 단계; 상기 젤 용액을 성형 및 냉동하는 단계; 상기 냉동된 반응물을 아세톤에 담가서 물과 아세톤으로 용매치환을 하는 단계; 및 상기 반응물을 가열 건조하여 셀룰로오스 폼 흡음재를 제조하는 단계를 포함하는 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 제조 방법에 의해 달성된다.

[0009] 바람직하게는, 상기 가교제는 셀룰로오스 나노파이버 중량 대비 2~10 중량%로 혼합될 수 있다.

[0010] 또한 바람직하게는, 상기 가교제와 상기 촉매제는 2:1 내지 3:1의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0011] 또한 바람직하게는, 상기 가교제는 구연산, 글리세롤 석신산 무수물, 산화 수크로스, 탄닌산, 아스파르트산 및 글루탐산으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0012] 또한 바람직하게는, 상기 촉매제는 아인산염, 디소듐 포스페이트, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 및 디포타슘 포스페이트로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0013] 또한 바람직하게는, 상기 나노셀룰로오스 폼 흡음재를 옥타데실아민 및 비닐트리메톡시실란를 포함하는 혼합용액에 침지 및 건조하여 소수성 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 과제는 상기한 방법으로 제조되고, 밀도가 24.0 mg/cm^3 이하, 공극률은 98.6% 이상, 10% 변형률에서 압축강도가 10kPa 이상, 흡음율이 3 kHz 이상에서 0.8 이상인, 나노셀룰로오스 폼 흡음재에 의해 달성된다.

발명의 효과

[0015] 지금까지의 석유계 고분자 흡음재는 탄소배출, 온실가스 배출, 유해화학물질, VOC, 그리고 폐기물처리의 문제가 있다. 따라서 지속가능한 경량 친환경 흡음재가 요구되고 있다.

[0016] 이에, 본 발명은 이러한 석유계 고분자 흡음재의 단점을 해소하고, 상술한 바와 같은 선행 기술의 문제점을 해소하기 위하여, 구연산과 같은 가교제를 이용하여 나노셀룰로오스 폼을 경제적이고 간단한 방법으로 제조함으로

써 폼의 밀도를 낮추고 다공성,기계적 물성, 열적 안정성, 소수성, 흡음성을 향상시켰다.

[0017] 본 발명에서는 나노셀룰로오스에 친환경 가교제와 촉매제를 추가하여 교반, 성형, 냉동, 용매교환, 건조하여 경량 친환경 폼을 제조하므로 경제적이고 친환경적이며 대량생산이 용이한 방법이어서 더욱 다양한 분야에 사용될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노셀룰로오스 폼의 구연산 가교제 함량에 따른 FTIR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노셀룰로오스 폼의 구연산 가교제 함량에 따른 수축률 (a) 밀도 (b) 공극률(c) 이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노셀룰로오스 폼의 구연산 가교제 함량에 따른 응력-변형률 선도들이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노셀룰로오스 폼의 구연산 가교제 함량에 따른 TG (a)와 DTG (b) 선도들이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노셀룰로오스 폼의 흡음률을 보이는 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노셀룰로오스 폼의 구연산 함량에 따른 물접촉각 결과를 보이는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한, 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다.

[0020] 용어 "약"이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.

[0021] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.

[0022] 본 발명은 친환경 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 제조 방법에 관한 것이다.

[0023] 구체적으로는 상기 방법은 셀룰로오스 나노파이버, 친환경 가교제 및 촉매제를 혼합 및 반응시켜 균일한 젤 형태의 용액을 제조하는 단계; 상기 젤 용액을 형틀에 부어서 성형하고, -18℃ 이하의 온도로 3시간 이상 냉동하는 단계; 상기 냉동된 반응물을 아세톤에 담가서 물과 아세톤으로 용매치환을 하는 단계; 및 상기 아세톤이 치환된 반응물을 진공오븐에서 100℃로 가열하여 건조하는 단계를 포함한다.

[0024] 셀룰로오스는 자연에서 매년 약 1500억 톤이 생산되고 있으며 자연계에 존재하는 가장 풍부한 유기 물질이다. 목재 섬유는 마이크론 미만의 직경을 갖는 매크로파이버(macrofiber)로 구성되어 있으며 이것은 다시 마이크로파이버(microfiber) 및 나노파이버(nanofiber)로 계층적으로 구성되어 있다. 셀룰로오스는 재생가능하고 생분해가 가능하며 열적 안정성이 뛰어나다. 또한, 싼 가격과 높은 강도 등 다양한 장점을 갖는다. 셀룰로오스 섬유는 고결정질의 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose nanofiber, CNF)로 불리는 미세섬유로 구성되어 있다. 이러한 고결정질의 셀룰로오스 나노섬유는 일반적으로 5 ~ 50 nm의 너비와 수 마이크로미터의 길이를 가지며, 독특한 물리적 화학적 특성을 갖는다. 셀룰로오스는 최근, 약품, 코팅제, 직물, 적층 소재, 센서, 액추에이터, 유연전자, 유연 디스플레이 등 많은 분야에 폭넓은 영향을 주어 큰 관심을 받고 있다. 특히, 높은 기계적 물성과 친환경성으로 인해 CNF는 친환경 소재에 아주 적합하다.

[0025] 나노셀룰로오스, 특히 CNF는 직경이 작아 비표면적이 크고 나노파이버 사이에 수소결합이 잘 일어나 폼을 제조하기가 용이하고 친환경적인 방법으로 제조할 수 있으며 기계적 강도가 높은 폼을 제조할 수 있다. 따라서, 나노셀룰로오스로 제조한 폼은 다른 고분자나 세라믹으로 만든 폼보다 경제적이며, 생분해성과 지속가능성이 있어 친환경적이다. 나노셀룰로오스 폼은 통상 CNF를 물리적 가교나 화학적 가교를 거쳐 젤화를 시킨 후 동결건조,

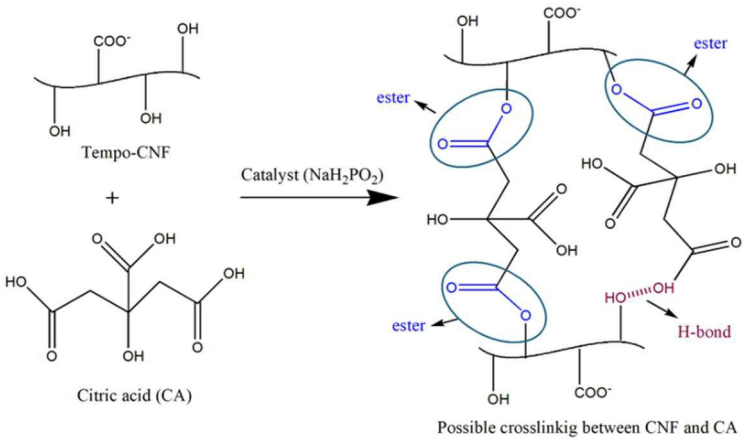
초임계 건조, 증발 건조, 이온성유체 용해와 핫 프레싱법, 열유도 상분리법 등으로 제조할 수 있다(문헌[Sun et al. Carbohydrate Polymers 255, 117489, 2021], [Ferreira et al., Materials Today, 37, 126, 2020]). 하지만 종래 다양한 방법을 통해 제조하는 나노셀룰로오스 폼은 친환경 흡음재에 쓰이기에는 아직 다공성, 기계적 물성, 소수성과 흡음성이 낮은 한계가 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 먼저, 셀룰로오스 나노파이버, 가교제 및 촉매제를 혼합 및 반응시켜 젤 용액을 제조한다. 이때, 셀룰로오스 나노파이버 현탁액을 제조한 후, 가교제 및 촉매를 추가하고 반응시켜 젤 용액을 제조한다.

[0027] 바람직하게는, 상기 셀룰로오스 나노파이버 현탁액은 1.0 내지 5.0 %(w/w)의 농도인 것이 바람직하다.

[0028] 아래 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 템포처리된 나노셀룰로오스(Tempo-CNF)와 가교제인 구연산(CA)은 각 성분의 수산기 사이에 수소결합이 발생한다. 또한, 촉매제가 들어가면 이들 사이에 무수물이 생겨 CNF의 수산기와 CA의 카복실기 사이에 에스테르 결합이 형성되고 이는 화학적 가교를 만들어 서로 연결된 구조를 형성하게 된다. 본 발명은 간단한 교반기, 냉동기 그리고 건조기를 사용하여 나노셀룰로오스 폼을 제조하므로 경제적이고 친환경적이며 대량생산이 용이한 제조 방법을 제공한다.

[0029] [반응식 1]



[0030]

[0031] 상기 가교제는 구연산(CA), 글리세롤 석신산 무수물(Glycerol-Succinic Anhydride), 산화 수크로스(Oxidized Sucrose), 탄닌산(Tannic Acid), 아스파르트산(Aspartic Acid), 및 글루탐산(Glutamic Acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 상기 가교제는 셀룰로오스 나노파이버 중량 대비 2~10 중량%로 포함될 수 있다.

[0032] 상기 촉매제는 아인산염(SHP), 디소듐 포스페이트(Disodium Phosphate, DHP), 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC), 및 디포타슘 포스페이트(Dipotassium Phosphate, DPP)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0033] 상기 가교제와 상기 촉매제는 2:1 내지 3:1의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0034] 나노셀룰로오스는 통상 친수성의 성질을 갖고 있어 순수 나노셀룰로오스 폼은 물접촉각(Water Contact Angle, WCA)이 40° 에 이른다. 따라서 본 발명은 상기 나노셀룰로오스 폼에 소수성 처리를 하여 소수성 나노셀룰로오스 폼 흡음재를 제조하는 방법을 제공한다.

[0035] 구체적으로는 상기 방법은, 옥타데실아민(Octadecylamine, ODA)와 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane, VTMS)을 1:3의 중량비로 60℃에서 혼합하는 단계; 및 상기 나노셀룰로오스 폼을 이 혼합물 용액에 60℃에 침지한 후, 100℃에서 건조하는 단계를 포함한다.

[0036] 상기 방법으로 제조된 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 밀도는 26.0 mg/cm^3 이하, 바람직하게는 25.0 mg/cm^3 이하, 더욱 바람직하게는 24.0 mg/cm^3 이하이다. 공극률은 98% 이상, 바람직하게는 98.4% 이상, 더욱 바람직하게는 98.6% 이상이다. 10% 변형률에서 압축강도는 5 kPa 이상, 바람직하게는 7kPa 이상, 더욱 바람직하게는 10kPa 이상이다. 흡음율은 2kHz 대역에서 0.7 이상, 더욱 바람직하게는 3 kHz이상에서 0.8 이상이다.

[0037] 상기 소수성 나노셀룰로오스 폼 흡음재의 물접촉각은 120° 이상, 바람직하게는 128° 이상, 더욱 바람직하게는

132° 이상이다.

[0039] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀더 명확하게 이해하기 위하여 지시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해질 것이다.

[0041] **실시예 1: 친환경 나노셀룰로오스 폼 흡음재**

[0042] Tempo CNF를 정제수와 혼합하여 농도 1.5 %(w/w)인 CNF 현탁액을 제조하고, 친환경 가교제인 구연산을 CNF 중량 대비 2, 4, 6, 8, 10 %(w/w)로 첨가하고, 촉매제인 SHP를 구연산 중량 대비 50%(w/w)을 첨가한 다음, 교반기로 교반하여 젤 형상의 용액을 제조하였다. 상기 젤 용액을 몰딩에 부어 주조한 후 -18℃에서 3시간 이상 냉동시킨 다음, 반응물의 물을 아세톤으로 치환하고 아세톤 치환된 반응물을 100℃에서 건조하여 나노셀룰로오스 폼을 제조하였다.

[0043] 제조된 나노셀룰로오스 폼의 에스테르 결합을 확인하기 위하여 FTIR 분광을 측정하였다. 그 결과를 도 1에 나타냈다. 도 1은 구연산(CA)의 함량에 따른 나노셀룰로오스 폼의 FTIR 선도이다. 나노셀룰로오스 폼은 1730 cm^{-1}에서 에스테르 결합의 새로운 피크를 나타낸다. CA 가교제가 첨가되지 않은 나노셀룰로오스 폼(CNF-0)의 넓은 피크가 3336 cm^{-1}에서 CA 가교제의 함량이 증가함에 따라 날카로운 피크로 바뀐 것을 볼 수 있는데 이는 -OH 그룹의 연신에 의해 발생했다. 구연산의 함량이 늘어남에 따라 에스테르 결합의 강도가 늘어남을 볼 수 있다. FTIR 분광 스펙트럼 결과, 구연산의 가교제에 의해 CA와 사이에 가교가 형성되었음을 알 수 있다.

[0044] 도 2(a)는 나노셀룰로오스 폼의 구연산 함량(0~10%(w/w))에 따른 수축률 선도를 나타낸다. 수축률은 체적수축률로, 몰딩하기 이전의 체적과 몰딩 이후의 체적비이다. 구연산이 첨가되지 않은 나노셀룰로오스 폼(CNF-0)은 수축률이 27.14%이나 구연산이 첨가됨에 따라 구연산 함량 10 %(w/w)일 때 최대 17.49%까지 수축률이 줄어든다.

[0045] 도 2(b)는 나노셀룰로오스 폼의 구연산 함량(0~10%(w/w))에 따른 밀도 변화를 나타낸다. 밀도 변화는 무게를 체적으로 나누어서 구한다. 밀도는 구연산이 첨가되지 않은 나노셀룰로오스 폼(CNF-0)은 28.86 mg/cm^3이지만, 10%(w/w) 첨가되었을 때 최대 24.02 mg/cm^3까지 줄어든다. 이 밀도는 석유화학계 흡음재인 폴리우레탄 폼의 평균 값(150)의 16%로 본 발명의 나노셀룰로오스 폼 흡음재가 매우 경량임을 나타낸다.

[0046] 도 2(c)는 나노셀룰로오스 폼의 구연산 함량(0~10%(w/w))에 따른 공극률을 나타낸다. 공극률(Porosity)은 다음과 같은 식으로 구한다.

[0047]

수학식 1

[0048] $$Porosity(\%)=\left(\frac{\rho_{sc}-\rho_{bulk}}{\rho_{sc}}\right)\times 100$$

[0049] 여기서 ρ_{bulk} 는 벌크 밀도, ρ_{sc} 는 스켈레탈(skeletal) 밀도이다. 벌크 밀도는 상기의 나노셀룰로오스 폼의 밀도이고, ρ_{sc} 는 CNF의 밀도 1460 mg/cm^3과 구연산 밀도 1665 mg/cm^3, SHP의 밀도 1388 mg/cm^3의 평균으로부터 구해진다. 순수 나노셀룰로오스 폼의 공극률은 98.02%이고 구연산이 첨가됨에 따라 10%(w/w)에서 98.57%까지 공극률이 약간 증가한다. 이 공극률은 기존에 보고된 CNF 에어로젤 보다 매우 높은 값이다(문헌[Toivonen et al., 25, 6618-6626, 2015; Yamasaki et al., Front. Chem. 7, 316, 2019; Mariano et al., Carbohydr. Polym. 159, 153-162, 2018]).

[0050] 도 3은 나노셀룰로오스 폼의 구연산 함량(0~10%(w/w))에 따른 응력-변형률선도를 나타낸다. 본 발명의 나노셀룰로오스 폼의 압축강도를 비교하면 표 1과 같다. 압축강도는 상온에서 통상적인 압축시험 방법(ISO 844:2014)에 따라서 측정하였다. 순수 나노셀룰로오스 폼은 15% 변형률에서 압축강도가 4.81 kPa이고 75% 변형률에서는

140.29 kPa이다. 본 발명의 나노셀룰로오스 폼에서 구연산의 함량이 증가함에 따라 압축강도가 증가한다. 구연산이 10 %(w/w) 첨가되었을 때 10% 변형률에서 압축강도가 10.82 kPa이고 75% 변형률일 때 440.67 kPa이다. 이 값은 폴리우레탄의 강도보다 높은 값이다.

표 1

[0051]

구연산 함량 %(w/w)	압축강도(kPa): 10%변형률	압축강도(kPa): 50%변형률	압축강도 (kPa): 75%변형률	압축탄성계수 (kPa)
0	4.81±0.21	35.39±1.92	140.29±5.62	76.67±4.97
2	5.69±0.31	37.52±1.97	158.83±5.59	126.42±6.58
4	6.97±0.24	43.44±2.23	202.86±7.26	146.25±7.29
6	8.09±0.38	53.95±2.76	280.60±7.91	173.34±9.24
8	9.31±0.44	59.02±3.04	332.64±9.43	206.50±8.66
10	10.82±0.45	76.07±3.77	440.67±11.41	264.54±9.83

[0052] 도 4는 나노셀룰로오스 폼의 열중량분석 그래프(a)와 열분석도(b)를 나타낸다. 50~100℃에서 약 5%의 중량감소를 나타내는데 이는 CNF에 있는 자유수가 제거되면서 발생한 중량감소이다. 구연산이 첨가되지 않은 순수 나노셀룰로오스폼은 215℃에서 2차 중량감소가 시작되어 272℃에서 최대 감소가 발생하며 800℃에서 18.33%의 잔존물이 남는다. 구연산이 첨가됨에 따라 크게 변하지는 않지만, 10% 구연산 첨가된 폼의 경우 237℃에서 2차감소가 시작되어 293℃에서 최대 감소가 발생한다. 구연산이 첨가된 나노셀룰로오스 폼의 2차 중량감소 온도가 순수 나노셀룰로오스보다 높고 잔존물의 양도 높다. 이것은 구연산 가교제가 첨가됨에 따라 강한 에스테르 결합을 통한 화학적 가교가 이루어진 것 때문이다.

[0053] 도 5는 본 특허에서 구연산 가교제가 첨가된 나노셀룰로오스 폼과 순수 나노셀룰로오스 폼의 흡음률을 주파수에 따라 나타낸 것이다. 네 개의 적색점은 주파수에 따라 자동차에서 요구되는 흡음률 기준을 나타낸다. 순수 나노셀룰로오스 폼은 흡음률 기준을 2 kHz 이상에서 만족하지 못하나 구연산이 10% 첨가된 나노셀룰로오스 폼 흡음재는 전 주파수 영역에서 기준 흡음률을 만족한다. 따라서 본 특허의 친환경 나노셀룰로오스 폼은 흡음성능이 우수함을 나타낸다.

[0055] **실시예 2: 소수성 나노셀룰로오스 폼 흡음재**

[0056] 50 ml의 초순수 이온수에 27 mg의 옥타데실아민(ODA)을 넣은 후, 아세트산을 섞어 pH 7.0의 용액을 만들고, 44 mg의 비닐트리메톡시실란(VTMS)을 첨가한 후, 60℃에서 300 rpm으로 1시간 교반하여 혼합하여 혼합물 용액을 제조하였다. 상기 실시예 2에서 제조된 나노셀룰로오스 폼을 60℃의 상기 혼합물 용액에 적신 후 100℃에서 5시간 오븐건조를 하여 소수성 나노셀룰로오스 폼 흡음재를 제조하였다. 물접촉각(Water Contact Angle)은 물접촉각 측정장치로 물방울을 떨어뜨려 카메라 영상에서 측정한다.

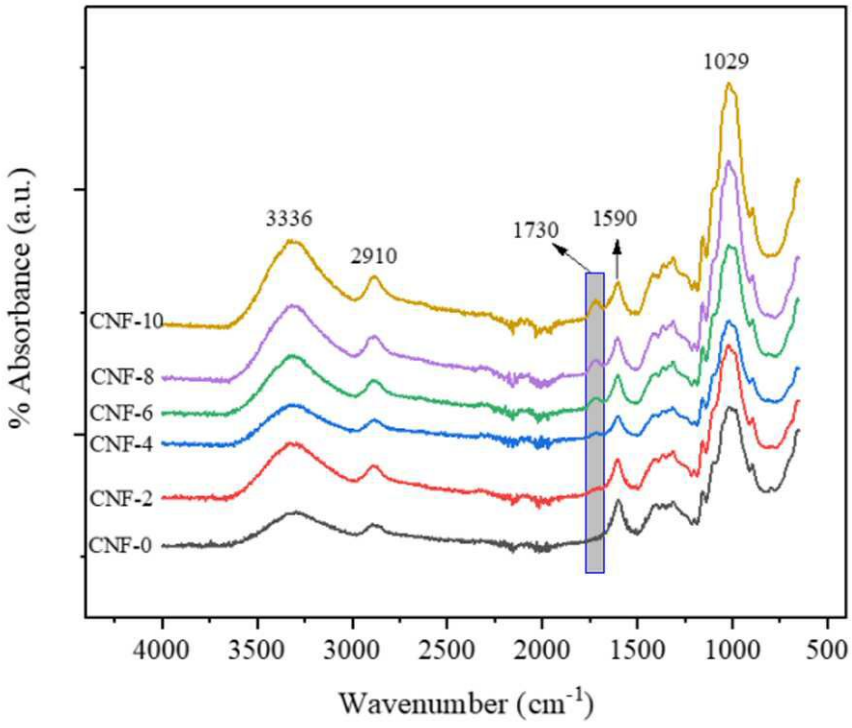
[0057] 도 6은 상기 소수성 나노셀룰로오스 폼의 구연산 함량에 따른 물접촉각을 나타낸다. 순수 나노셀룰로로오스 폼 흡음재의 물접촉각은 121.93° 이고, 구연산함량이 증가함에 따라 증가하여 구연산 함량이 10%(w/w)일 때 132.29° 이다. 이렇게 소수성이 증가하는 것은 VTMS가 CNF와 O-Si 공유결합을 하고 ODA의 아민기가 CNF와 수소결합을 하며 VTMS와 ODA의 긴 소수성 알킬 체인이 반데르발스 작용을 하여 소수성이 증가한 것이다. 이러한 소수성은 친환경 경량 흡음재에 특성을 유지하는데 필요한 성질이다.

[0058] 이상 본 발명을 도시된 예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며 본 발명은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시 예를 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

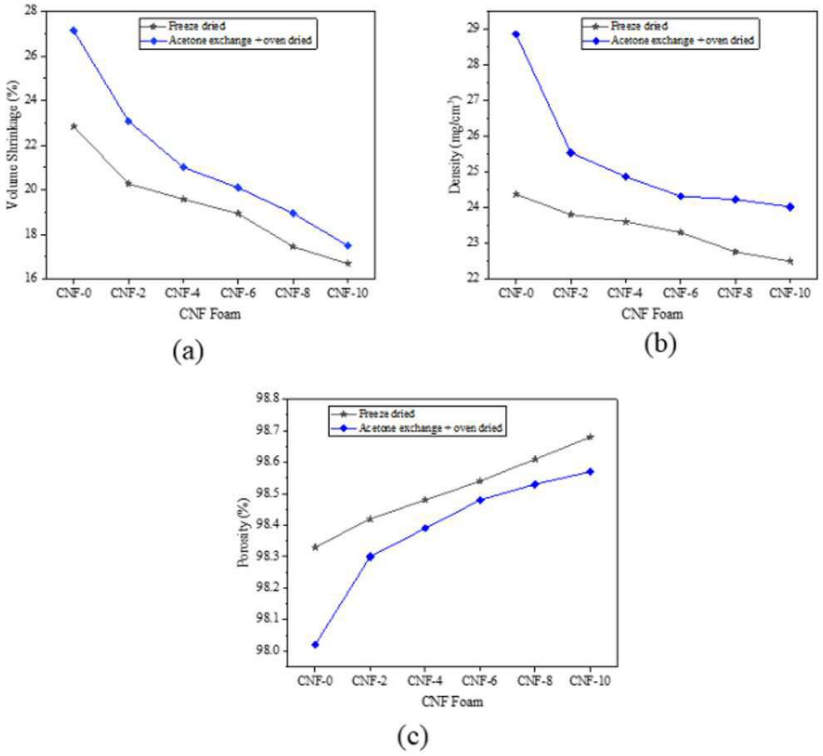
[0059]

도면

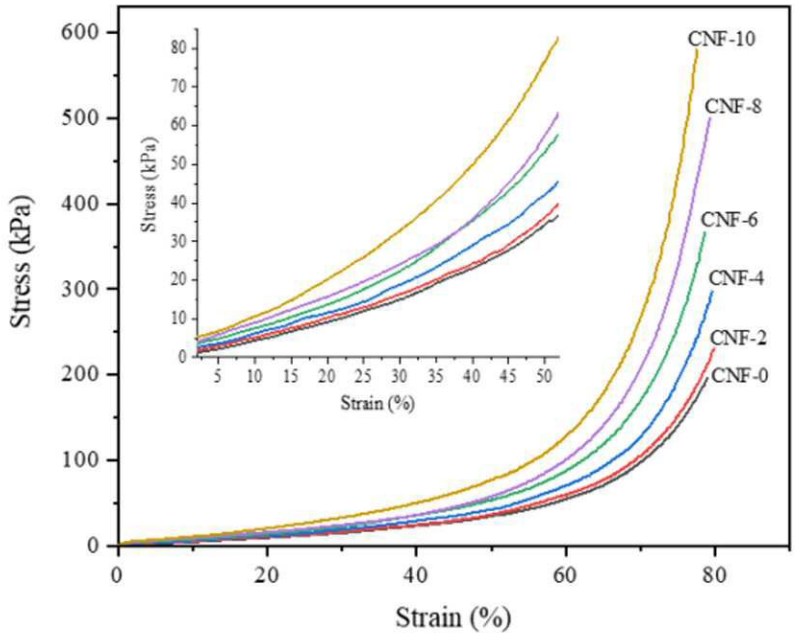
도면1


1029
3336
2910
1730
1590
CNF-10
CNF-8
CNF-6
CNF-4
CNF-2
CNF-0
% Absorbance (a.u.)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

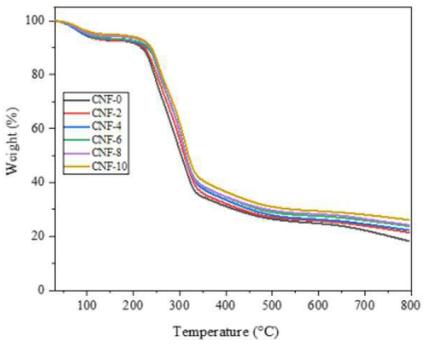
도면2


Freeze dried
Acetone exchange + oven dried
Volume Shrinkage (%)
CNF-0
CNF-2
CNF-4
CNF-6
CNF-8
CNF-10
CNF Foam
(a)
Density (mg/cm3)
(b)
Porosity (%)
(c)

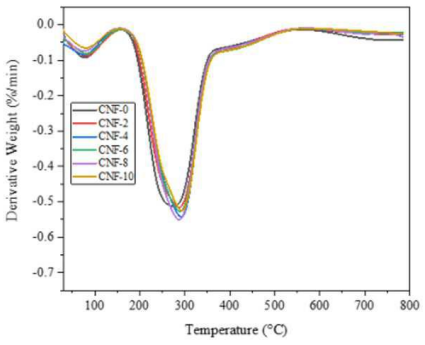
도면3


Stress (kPa)
Strain (%)
CNF-10
CNF-8
CNF-6
CNF-4
CNF-2
CNF-0

도면4

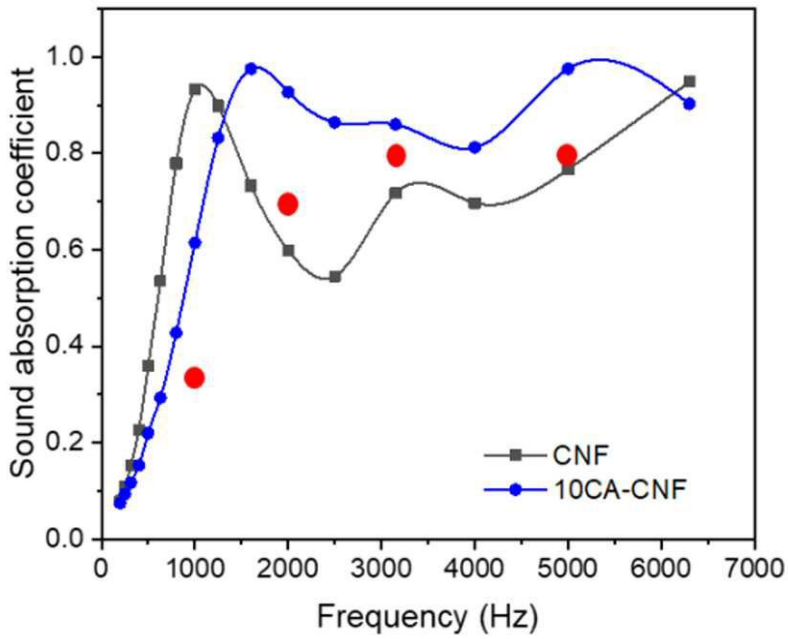

Weight (%)
Temperature (°C)
CNF-0
CNF-2
CNF-4
CNF-6
CNF-8
CNF-10

(a)

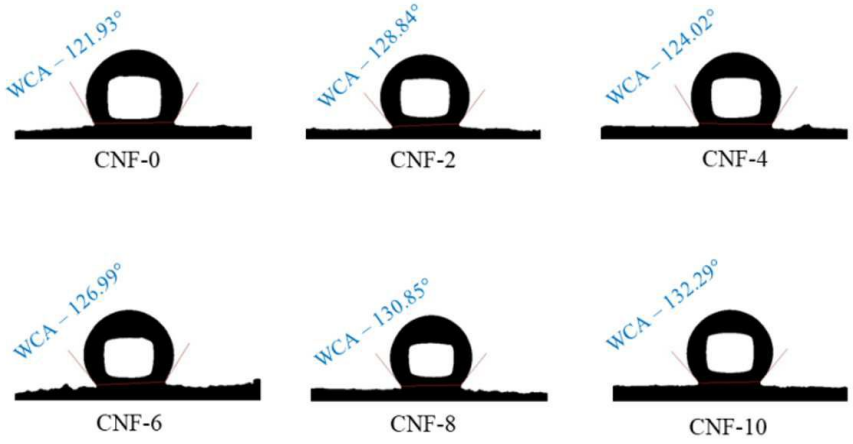

Derivative Weight (%/min)
Temperature (°C)
CNF-0
CNF-2
CNF-4
CNF-6
CNF-8
CNF-10

(b)

도면5


Sound absorption coefficient
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
Frequency (Hz)
CNF
10CA-CNF

도면6


WCA – 121.93°
CNF-0
WCA – 128.84°
CNF-2
WCA – 124.02°
CNF-4
WCA – 126.99°
CNF-6
WCA – 130.85°
CNF-8
WCA – 132.29°
CNF-10