

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0167330

(43) 공개일자 2024년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 83/04 (2006.01) C08B 15/00 (2006.01)

C08G 77/12 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 83/04 (2013.01)

C08B 15/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0065244

(22) 출원일자 2023년05월19일

심사청구일자 2023년05월19일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

심상은

인천광역시 연수구 송도문화로28번길 81 (송도동, 송도더샵그린스퀘어) 105동 903호

이경원

인천광역시 미추홀구 용정공원로83번길 49 (용현동) 인하대 헤리움 1332호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 공간

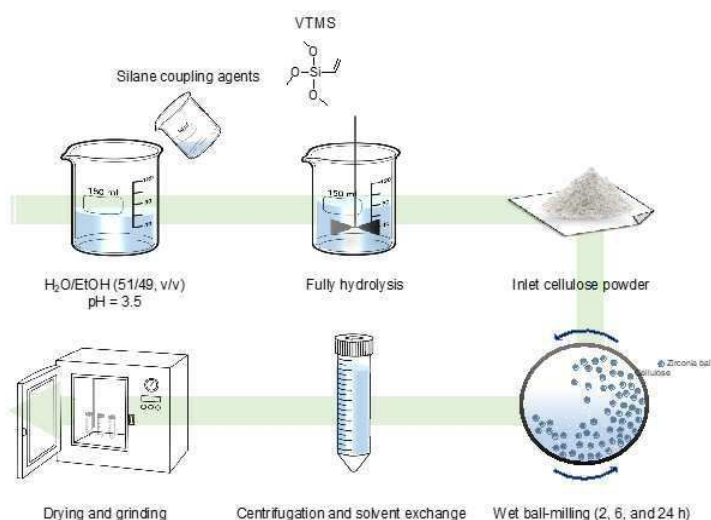
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane)과, 바이닐기 말단 폴리실록산 100 중량부당 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane) 30 ~ 100 phr, 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane) 20 ~ 80 phr 및 실리콘폼용 충전제는 1 ~ 20 phr을 포함하고, 상기 실리콘폼용 충전제는 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 것을 특징으로 하여, 실리콘폼 조성물의 기계적 강도를 향상시킨다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 77/12 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
C08J 9/009 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)
C08L 2201/08 (2013.01)
C08L 2203/14 (2013.01)
C08L 2312/00 (2013.01)

김아셀

인천광역시 남동구 담방로 22-16 (만수동, 금호타운아파트) 103-1203

(72) 발명자

정현우

인천광역시 미추홀구 비룡길 23번길 15-7 (용현동, 정광빌라) 101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186265
과제번호	20010265
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발-소재부품패키지형
연구과제명	첨단산업분야 수요대응 250도C 고내열 난연성 친환경 실리콘계 발포 탄성소재
개발(4차년도)	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	주식회사 케이비지
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane)과, 바이닐기 말단 폴리실록산 100 중량부당 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane) 30 ~ 100 phr, 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane) 20 ~ 80 phr 및 실리콘폼용 충전제는 1 ~ 20 phr을 포함하고,

상기 실리콘폼용 충전제는 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 실란 커플링제는 바이닐트리메톡시실란(Vinyltrimetoxysilane) 및 바이닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane)중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘폼용 충전제는

- (a) 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제를 가수분해하는 단계;
- (b) 상기 가수분해된 실란 커플링제를 포함하는 용액에 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 분산시킨 후 습식 불밀링하여 개질하는 단계; 및
- (c) 상기 개질이 완료된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 분리한 후 세척 및 건조하는 단계; 를 포함하여 수득되는 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 실란 커플링제의 농도는 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 1g에 대해 0.3 ~ 210 mmol인 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 (b)단계는 0 내지 60 ℃에서 진행하는 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물.

청구항 6

바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane), 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane), 및 촉매를 포함하는 A제를 준비하는 단계;

하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane), 실리콘폼용 충전제 및 지연제를 포함하는 B제를 준비하는 단계; 및

상기 A제와 B제를 교반한 후 발포 및 경화하는 단계;를 포함하고,

상기 실리콘폼용 충전제는 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane) 100 중량부당 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane)은 30 ~ 100 phr, 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane)은 20 ~ 80 phr 및 실리콘폼용 충전제는 1 ~ 20 phr로 포함되는 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 실리콘폼 조성물은 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제로 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 습식 불밀링으로 표면개질한 실리콘폼용 충전제를 포함하여, 열안정성, 그리고 가교결합에 의해 기계적 강도를 현저히 향상시키는 것을 특징으로 한다.

배경 기술

- [0003] 실리콘 소재(Silicone), 또는 폴리실록산(Polysiloxane)은 중심사슬이 [Si-O] 결합으로 이루어져 있고 측쇄에 유기기를 갖고 있는 독특한 구조의 고분자로서, 내열성, 내후성 및 우수한 전기적 특성을 가져 다양한 분야에 적용되고 있고 이를 이용한 실리콘 폼(Silicone foam)은 열 저항, 저밀도, 단열 등의 특성이 우수하여 전자 산업뿐만 아니라 충격 흡수용 소재 등 다양한 산업군에서 주목받고 있다.
- [0004] 하지만 Si-O 결합은 결합 길이가 길고 회전이 비교적 자유롭기 때문에 물성상 부드러운 성질을 띄며 분자간 힘, 더 나아가 재료 전체의 기계적 강도는 약하다.
- [0005] 따라서 이를 보완하기 위하여, 실리콘폼은 다양한 종류의 충전제(Filler)가 첨가된 복합소재 형태로 개발되고 있고, 상기 충전제는 충전제-폴리머 조직 간의 상호작용 또는 친화도(Filler-Polymer Interaction)를 고려하여 선택되어야 한다. 우수한 물성을 부가할 수 있는 충전제라 하더라도 폴리머와의 친화도가 낮은 경우 충분히 분산되기 어려워 물성에 악영향을 미칠 수 있기 때문이다.
- [0006] 비특허문헌 0001(Mechanical and Thermal Properties of Environmentally Benign Silicone Foam Filled with Wollastonite, Elastomers and Composites, Vol. 55, No. 4, pp. 300~305 (December 2020))은 실리콘과의 상용성이 우수한 규회석을 충전제로 사용한 실리콘 폼에 관한 것으로서, 규회석을 충전제로 사용할 경우, 실리콘 폼의 인장강도 및 최대 신장률이 증가됨을 개시하고 있다. 그러나, 상기 충전제의 함량이 특정 수준을 넘어서는 경우 매트릭스와의 상호작용이 오히려 악화되어 물성이 감소한다.
- [0007] 한편, 셀룰로오스(cellulose)는 지구상에서 가장 풍부한 다당류로써, 우수한 기계적 강도를 가지며, 나무, 해조, 박테리아 등 다양한 자연물질로 부터 제조될 수 있어 친환경적이고 재사용이 가능한 천연고분자이다. 그 중, 마이크로크리스탈린 셀룰로오스는 고온입자형태로 제조되어 화장품, 식품, 고분자의 첨가물 등으로 사용될 수 있다.
- [0008] 그러나, 셀룰로오스는 표면에 수많은 히드록시기(-OH)를 포함하고 있어 극친수성이므로 실리콘폼을 비롯한 소수성 물질 기반 복합체에 첨가제로서 사용될 경우, 친수성 물질 기반 복합체에 사용된 경우와 비교하여 효과가 미비하다.
- [0009] 이러한 문제를 해결하기 위해, 하이드록실 기를 갖는 셀룰로오스의 표면을 소수성으로 개질하는 방법이 개발되

었다.

[0010] 특허문헌 0001(한국등록특허공보 제10-1105149호)는 목질섬유의 표면에 소수성 및 발수성을 부여하기 위한 표면 처리단계로서, 아세틸화 반응, 에테르화 반응, 에폭시화 반응, 이소프로페닐 스테아레이트 또는 클로로트리아진 계 화합물을 처리하는 반응을 개시하고 있고, 특허문헌 0002(한국공개특허공보 제10-2015-0034202호)는 셀룰로오스-함유 재료의 표면을 처리하기 위하여 알칸산 유도체 조성물과 염기를 사용한 에스테르화 반응을 개시하고 있다.

[0011] 그러나, 상기 종래 문헌의 경우, 화학적 처리 공정이 복잡하고 시약을 사용하는 문제가 있다.

[0012] 따라서 실리콘폼의 조직과의 친화성이 향상되도록 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스를 포함하는 실리콘폼용 충전제 및 보다 간단하고 신속하게 셀룰로오스를 개질할 수 있는 과정을 포함하는 실리콘폼용 충전제의 제조 방법이 개발될 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-1105149호(등록일: 2012.01.05.)

(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제10-2015-0034202호(공개일: 2015. 04. 02.)

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) Mechanical and Thermal Properties of Environmentally Benign Silicone Foam Filled with Wollastonite, Elastomers and Composites, Vol. 55, No. 4, pp. 300~305 (2020. 12. 01 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 실리콘폼 조성물의 기계적 강도를 향상시키기 위해, 실리콘폼과의 상용성, 친환경성을 가지면서 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 실리콘폼용 충전제로서 포함하는 실리콘폼 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해, 일 측면으로, 바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane)과, 바이닐기 말단 폴리실록산 100 중량부당 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane) 30 ~ 100 phr, 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane) 20 ~ 80 phr 및 실리콘폼용 충전제는 1 ~ 20 phr을 포함하고, 상기 실리콘폼용 충전제는 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물을 제공한다.

[0019] 일 실시예로, 상기 실란커플링제는 바이닐트리메톡시실란(Vinyltrimetoxysilane) 및 바이닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane)중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 상기 실리콘폼용 충전제는 (a) 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제를 가수분해하는 단계; (b) 상기 가수분해된 실란 커플링제를 포함하는 용액에 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 분산시킨 후 습식 볼밀링하여 개질하는 단계; 및 (c) 상기 개질이 완료된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 분리한 후 세척 및 건조하는 단계;를 포함하여 수득될 수 있다.

[0020] 바람직하게는 상기 (b) 단계에서 실란커플링제의 농도는 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 1g에 대해 0.3 ~ 210 mmol이고, 상기 (b)단계는 0 내지 60 °C에서 진행될 수 있다.

[0021] 본 발명은 다른 일 측면으로, 바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane), 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane), 및 촉매를 포함하는 A제를 준비하는 단계; 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane), 실리콘폼용 충전제 및 지연제를 포함하는 B제를 준비하는 단계; 및 상기 A제와 B제를 교반한 후 발포 및 경화하는 단계;를 포함하고, 상기 실리콘폼용 충전제는 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0022] 일 실시예로, 상기 바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane) 100 중량부당 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane)은 30 ~ 100 phr, 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane)은 20 ~ 80 phr 및 실리콘폼용 충전제는 1 ~ 20 phr로 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 실리콘폼 조성물은 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 실리콘폼용 충전제로서 포함하므로, 열안정성 향상은 물론이고, 상기 실리콘폼용 충전제와 실리콘폼 조성물간의 가교결합 형성으로 기계적 강도가 현저히 증가된다.

[0024] 또한, 본 발명에 따른 실리콘폼용 충전제는 습식 볼밀법을 이용하여 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제로 셀룰로오스 표면을 개질하므로 종래 수열반응 등의 방법보다 저온에서 신속하게 개질을 진행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 바이닐 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 실리콘폼용 충전제의 제조공정을 나타낸 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안 되며, 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고 동일한 작용효과를 이루는 것은 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0028] 또한, 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.

[0029] 본 발명은 일 측면으로 바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane)과, 바이닐기 말단 폴리실록산 100 중량부당 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane) 30 ~ 100 phr, 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane) 20 ~ 80 phr 및 실리콘폼용 충전제는 1 ~ 20 phr을 포함하고, 상기 실리콘폼용 충전제는 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물을 제공한다.

[0030] 상기 실리콘폼 조성물에 있어서, 바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane)과, 바이닐기 말단 폴리실록산 100 중량부당 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane) 30 ~ 100 phr, 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane) 20 ~ 80 phr 및 실리콘폼용 충전제를 1 ~ 20 phr을 포함할 때, 발포 및 경화가 균일하게 이루어져 발포체를 정상적으로 제조할 수 있고, 상기 실리콘폼용 충전제에 의해 기계적 강도가 증가하면서도 과도한 비중 증가가 발생되지 않아, 기계적 강도가 우수한 실리콘 폼 조성물을 제조할 수 있다.

[0031] 더욱이, 상기 실리콘폼용 충전제는 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함함에 따라, 실리콘 폼 조성물의 기계적 물성을 비롯한 물성 향상에 기여할 수 있다. 이는 하기에서 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0032] 상기 실리콘폼 조성물에 있어서, 바이닐기 말단 폴리실록산, 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane, 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane)은 통상적으로 실리콘폼 조성물 제조시 사용되는 화합물 중 선택될 수 있어, 그 성분이 제한되지 않는다. 따라서, 하기에서는 각 성분에 대한 일 예를 기재한 것으로, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 상기 실리콘폼 조성물에 있어서, 바이닐기 말단 폴리실록산은 일 예로 Vinyl-terminated

polydimethylsiloxane(VPDMS), Vinyl-terminated polydiethylsiloxane, Vinyl-terminated poly(methyl vinyl siloxane)(VPMVS), Vinyl-terminated (diphenylsiloxane)-dimethylsiloxane copolymer, Vinyl terminated dimethyl-diphenyl polysiloxane, Vinyl-Terminated polydimethyl-co-methylvinyl siloxane(VPDMS-co-VPMVS), Vinyl terminated dimethyl-methylphenyl polysiloxane, Vinyl-terminated polydiphenylsiloxane 또는 이의 혼합일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0034] 상기 히드록시기 말단 폴리실록산은 일 예로, hydroxyl terminated poly(dimethylsiloxane), Carbinol (hydroxyl) terminated poly(dimethylsiloxane), 또는 이들의 혼합일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0035] 상기 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane)은 Tetrakis(dimethylsilyl) orthosilicate, Hydride terminated polydimethylsiloxane, Hydride terminated polydiethylsiloxane, Hydride terminated polydiphenylsiloxane 또는 이의 혼합일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 실리콘폼용 충전제는 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함한 것으로서, 상기 마이크로크리스탈린 셀룰로오스는 마이크로 단위 이상의 결정질 셀룰로오스로서, 폴리머 또는 실리콘폼에 충전제로 사용될 시, 기계적 물성은 향상시킬 수 있으나, 유기물질로 구성됨에 따라 열 안정성이 낮고 표면 -OH기에 의해 친수성을 나타내므로 소수성 매트릭스와의 상용성면에서 적용의 한계가 있다.
- [0037] 본 발명은 이러한 마이크로크리스탈린 셀룰로오스를 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질함으로써, 기계적 물성 및 열 안정성(내열성)을 향상시키는 물론이고 소수성을 향상시켜 소수성 매트릭스와의 상용성 또한 향상시킨다.
- [0038] 구체적으로, 본 발명의 충전제는 마이크로크리스탈린 셀룰로오스의 표면이 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제에 의해 실릴화된 것으로서, 보다 구체적으로, 상기 셀룰로오스 표면의 -OH기가 실란 커플링제에 의해 -O-Si-R기로 치환됨으로써, 열 안정성 및 기계적 물성을 향상시키는 물론이고 소수성을 향상시켜 소수성 매트릭스(실리콘)와의 상용성을 향상시킨다.
- [0039] 특히, 표면에 -O-Si-R기를 갖도록 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스를 포함하는 실리콘폼용 충전제의 경우, 상기 R은 바이닐 기이므로, 실리콘폼 제조시 충전제로서의 기능성 외에 실리콘폼과의 가교결합을 형성하여 다른 셀룰로오스기반의 충전제를 첨가한 경우에 비해 현저한 기계적 강도 향상을 나타낸다.
- [0040] 이때, 상기 표면이 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스는 마이크로단위 이상 입자 크기를 가지며, 일 실시예로, 평균 직경이 1 ~ 80 마이크로미터일 수 있고, 상기 실란 커플링제는 바이닐기(Vinyl group)를 최소한 하나 이상 포함하는 것으로서, 일 예로, 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane, VTMS) 또는 비닐트리에톡시실란(Vinyltriethoxysilane, VTES)일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0041] 이러한 본 발명의 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 실리콘폼용 충전제가 포함된 실리콘폼은 열 안정성을 가짐은 물론이고, 현저히 향상된 기계적 강도를 갖는다.
- [0042] 상기 실리콘폼용 충전제는 (a) 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제를 가수분해하는 단계; (b) 상기 가수분해된 실란 커플링제를 포함하는 용액에 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 분산시킨 후 습식볼밀링하여 개질하는 단계; 및 (c) 개질이 완료된 셀룰로오스 입자를 분리한 후 세척 및 건조하는 단계; 를 포함하여 수득될 수 있다.
- [0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 바이닐 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 실리콘폼용 충전제의 제조공정을 나타낸 흐름도로, 이를 참고하여 상세하게 설명한다.
- [0044] 도 1과 같이, 상기 (a) 단계는 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제를 가수분해하는 단계로, 상기 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제가 바이닐기(R)와 알콕시기(OR')를 갖는 R-Si(OR')₃ 구조인 경우, 가수분해를 통해 상기 -OR'을 -OH로 전환하여, 셀룰로오스 표면의 -OH기와 결합하기 용이한 상태로 형성한다.
- [0045] 상기 가수분해 단계에 있어서, 가수분해 반응은 물, 물과 알코올의 혼합물, 알킬알코올(R-OH) 또는 여러 가지 극성 및 비극성 용액 내에서 이루어질 수 있고, 일 예로, 에탄올 수용액이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0046] 또한, 상기 가수분해 단계에 있어서, 수용액의 pH는 가수분해된 커플링제 간의 축합반응으로 올리고머를 형성하

는 것을 방지하고, 단량체 또는 이량체의 형태로 제어하기 위하여 pH는 3 ~ 5, 바람직하게는 pH 3 내지 4로 조절될 수 있으며, 이를 위해 수용액에 산이 첨가될 수 있다. 일 예로, 상기 산은 아세트산일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

- [0047] 상기 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제는 바이닐기(Vinyl group)를 최소한 하나 이상 포함하는 것으로서, 일 예로, 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane, VTMS) 또는 비닐트리에톡시실란(Vinyltriethoxysilane, VTES)일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0048] 본 발명에 있어서, (b) 단계는 상기 가수분해된 실란 커플링제를 포함하는 용액에 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 분산시킨 후 습식 볼밀링하여 개질하는 단계로서, 상기 가수분해된 실란 커플링제를 포함한 용액으로의 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자의 분산은 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 1g에 대해 바이닐기를 갖는 실란 커플링제가 0.3 ~ 210 mmol, 보다 바람직하게는 0.67 ~ 202 mmol로 혼합되도록 수행되어 기계적 강도 향상을 비롯한 실란 커플링제의 충분한 개질 효과가 발현되도록 한다.
- [0049] 상기 습식 볼밀링은 볼의 낙하 및 충돌에 의한 운동에너지가 개질반응의 구동력으로 사용되므로 종래의 수열합성법 등의 개질방법과 비교하여 저온에서도 용이한 개질이 가능하며, 셀룰로오스 입자의 분쇄를 통한 미세화 과정도 동시에 진행할 수 있다. 그러나, 일반적으로 셀룰로오스를 볼밀링할 경우, 셀룰로오스 표면의 -OH기의 노출 증가, 입자 크기 감소로 표면 수소결합이 강화되어 응집된다.
- [0050] 반면, 본 발명은 습식 볼밀링 공정에서 셀룰로오스의 표면 -OH기를 바이닐 기를 갖는 실란 커플링제로 실릴화하므로, 습식 볼밀링으로 입자 크기를 감소시키면서도 수소결합을 약화시켜 박리거동 및 셀룰로오스의 나노피브릴 효과(nano fibrillation effect)에 의한 증가된 표면적을 나타낸다.
- [0051] 상기 (b) 습식볼밀링에 있어서, 사용되는 볼(ball)은 그 재질에 있어 제한이 없고, 일 예로 지르코니아 볼이 사용될 수 있다.
- [0052] 또한 상기 (b) 단계에서 볼밀링 볼과 가수분해된 실란 커플링제를 포함하는 용액에 셀룰로오스 입자가 분산된 혼합 용액의 중량비는 볼의 크기를 비롯한 습식 볼밀링 조건에 따라 조절될 수 있어 한정되지 않으나, 바람직하게는 볼밀링 볼과 상기 혼합 용액의 중량비는 15:1 내지 40:1로, 볼의 낙하에너지가 충분하도록 하여 표면개질 반응이 용이하게 일어나도록 할 수 있고, 보다 바람직하게는 상기 중량비는 20 : 1 내지 40 : 1일 수 있다.
- [0053] 또한 상기 (b) 단계는 0 내지 60 ℃ 의 온도 범위 내에서 실시될 수 있다. 온도를 0℃ 미만으로 할 경우 수용액의 응결현상으로 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 분말이 응결되어 분산이 이루어지지 않을 수 있고, 60 ℃를 초과할 경우에는 혼합용액의 증발량이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0054] 상기 습식 볼밀링 시간은 각 성분의 함량, 입자크기 등 여러 조건을 고려하여 조절될 수 있어 한정되지 않으나, 일 예로, 2 내지 24 시간 동안 진행될 수 있다.
- [0055] 본 발명에 있어서, (c) 단계는 개질이 완료된 셀룰로오스 입자를 분리한 후 세척 및 건조하는 단계로서, 세척 및 건조는 통상의 방법에 의해 수행될 수 있어 그 방법이 한정되지 않으나, 일 예로, 상기 개질이 완료된 셀룰로오스 입자는 용매 치환 또는 용매치환과 원심분리를 통해 세척될 수 있고, 상기 용매 치환에는 에탄올이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0056] 또한, 상기 건조 과정은 일 예로 오븐을 이용하여 수행될 수 있고, 이때 온도는 50 내지 90 ℃일 수 있으며, 건조가 완료된 셀룰로오스는 분쇄될 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명은 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 실리콘폼용 충전제가 포함된 것을 특징으로 하는 실리콘폼의 제조방법을 제공한다.
- [0058] 구체적으로, 바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane), 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane) 및 촉매를 포함하는 A제를 준비하는 단계; 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane), 실리콘폼용 충전제 및 지연제를 포함하는 B제를 준비하는 단계; 상기 A제와 B제를 교반한 후 발포 및 경화하는 단계;를 포함하고, 상기 실리콘폼용 충전제는 바이닐 기를 포함하는 실란 커플링제로 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 우수한 실리콘폼 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0059] 상기 제조방법에 있어서, 바이닐기, 히드록시기, 하이드라이드기의 말단을 갖는 각각의 폴리실록산은 그 종류가 한정되지 않으며, 통상적으로 실리콘폼 제조시 사용되는 물질일 수 있어 상세한 설명은 생략한다.

- [0060] 또한, 상기 촉매는 실리콘폼 제조시 사용되는 촉매로 특정 물질로 한정되지 않으며, 일 예로, 백금, 로듐 등 일 수 있다.
- [0061] 상기 제조방법에 있어서, 원료 폴리실록산의 각 비율은 바이닐기 말단 폴리실록산(Vinyl terminated polysiloxane)과, 바이닐기 말단 폴리실록산 100 중량부당 히드록시기 말단 폴리실록산(OH terminated polysiloxane) 30 ~ 100 phr, 하이드라이드 말단 폴리실록산(Hydride terminated polysiloxane) 20 ~ 80 phr 및 실리콘폼용 충전제는 1 ~ 20 phr을 포함할 수 있다. 이는 상기 범위를 벗어날 경우, 발포 및 경화가 균일하게 되지 않아 발포체가 정상적으로 제조될 수 없고, 상기 충전제가 1 phr 미만이거나 20 phr을 초과할 경우, 실리콘폼 비중의 과도한 증가나 기계적 강도 감소가 발생되기 때문이다.
- [0062] 구체적으로, 실리콘폼 제조시 일반적으로 바이닐기 말단 폴리실록산과 하이드라이드 말단 폴리실록산이 가교결합되고, 히드록시기 말단 폴리실록산과 하이드라이드 말단 폴리실록산이 수소가스를 생성 및 발포작용을 나타내나, 본 발명은 상기 실리콘폼용 충전제가 셀룰로오스 표면에 -O-Si-vinyl기를 포함하고 있으므로 상기 하이드라이드 말단 폴리실록산과 추가적으로 가교결합을 형성할 수 있다. 이에 따라 본 발명에 따른 실리콘폼용 충전제가 첨가된 실리콘폼은 기계적 강도가 현저하게 향상된다.
- [0063] 이하 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 자세히 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0064] <실시예>
- [0065] 1. 실리콘폼용 충전제
- [0066] (1) 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 제조
- [0067] 관능기가 상이한 각각의 실란 커플링제(VTMS, MTMS, GPTMS, PTMS)로 마이크로크리스탈린 셀룰로오스의 표면을 하기의 방법에 따라 개질하였다.
- [0068] - 실란 커플링제: 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane, VTMS), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS), (3-글리시도시프로필)트리메톡시실란((3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane, GPTMS), 페닐트리메톡시실란(phenyltriethoxysilane, PTMS)
- [0069] <표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 제조방법>
- [0070] 아세트산으로 pH가 3.5로 적정된 물/에탄올(51/49, v/v) 수용액에 실란커플링제(VTMS, MTMS, GPTMS, PTMS) 67.5 mmol을 첨가한 후 막대 등의 도구를 이용하여 상온인 25 ℃ 에서 혼합하였다. 다음으로 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 1.0 g을 상기 혼합 수용액에 넣은 후 1 ~ 2분 동안 분산시켰다. 다음으로, 상기 마이크로크리스탈린 셀룰로오스를 포함하는 혼합 수용액을 지르코니아볼이 담겨있는 습식볼밀통에 담지시킨 후 2 ~ 24 시간동안 볼밀을 가동하여 분쇄개질을 진행하였다.
- [0071] 상기 분쇄개질이 완료된 후, 볼밀용 시브를 이용하여 마이크로크리스탈린 셀룰로오스가 포함된 혼합수용액을 회수한 후 에탄올과 원심분리기를 이용하여 용매치환을 2회 진행하면서 세척 후 80℃ 진백션 오븐에서 2시간동안 건조하였다.
- [0072] 건조가 완료된 개질 마이크로크리스탈린 셀룰로오스를 분쇄하여 분말상태로 제조하였다.
- [0073] 상기 방법에 따라 제조된 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스는 사용된 실란커플링제(VTMS, MTMS, GPTMS, PTMS) 및 습식 볼밀링 시간(2, 6, 24시간)에 따라, 실란커플링제-X를 제조하였다. 이때, X는 습식 볼밀링 시간을 의미한다.
- [0075] (2) 미 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 제조
- [0076] (a) 마이크로크리스탈린 셀룰로오스(MCC)
- [0077] 습식 볼밀링 및 실란 커플링제에 의한 표면 개질 효과를 알아보기 위하여 미 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스를 준비하고, MCC로 기재하였다.
- [0078] (b) 습식 볼밀링된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스

[0079] 실란 커플링제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 제조방법에 따라 습식 불밀링된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스를 제조하고, 습식 불밀링 시간에 따라 MCC-X로 기재하였다. X는 불밀링 시간을 의미한다.

[0081] 2. 실리콘용층 충전제 물성 분석

[0082] 상기 제조된 표면 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스와 미 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 각각에 대한 열 안정성, 표면적 및 Si 비율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0083] 열 안정성은 열중량분석기, 표면적은 비표면적 분석기, si비율은 에너지 분산 X선 분광법 및 X선 광전자 분광법에 의해 측정하였다.

표 1

[0084]

		T _{5%} (° C)	T _{50%} (° C)	Residue weight (%)	Surface area (m ² /g)	Si Atomic %	
						XPS	EDS
비교 제조예 1-1	MCC	324	351	6.79	1.33	/	/
비교 제조예 1-2	MCC-2	313	353	12.2	2.00	/	/
비교 제조예 1-3	MCC-6	307	350	16.6	2.33	/	/
비교 제조예 1-4	MCC-24	298	348	19.0	3.03	/	/
비교 제조예 2-1	MTMS-2	300	365	5.70	43.5	0.34	1.96
비교 제조예 2-2	MTMS-6	313	354	9.86	35.4	4.97	3.60
비교 제조예 2-3	MTMS-24	309	353	16.1	24.3	5.73	4.78
제조예 1-1	VTMS-2	313	364	6.77	31.3	0.67	0.56
제조예 1-2	VTMS-6	314	355	5.49	67.2	1.54	1.29
제조예 1-3	VTMS-24	311	355	5.70	76.2	2.70	3.30
비교 제조예 3-1	GPTMS-2	306	365	5.34	28.5	0.20	0.22
비교 제조예 3-2	GPTMS-6	315	354	5.41	46.0	0.42	0.49
비교 제조예 3-3	GPTMS-24	313	355	8.69	48.3	0.48	1.20
비교 제조예 4-1	PTMS-2	323	367	23.1	24.4	2.42	4.34
비교 제조예 4-2	PTMS-6	323	368	27.3	17.0	5.85	5.14
비교 제조예 4-3	PTMS-24	325	405	40.0	9.86	7.40	5.91

[0085] 상기 표 1를 통해, 마이크로크리스탈린 셀룰로오스는 습식 불밀링 및 실란 커플링제를 통한 표면 개질이 이루어질 때, 대체적으로 열 안정성은 물론이고, 표면적 또한 증가되는 것을 확인할 수 있다.

[0086] 특히, 바이닐기를 갖는 실란 커플링제(VTMS)로 마이크로크리스탈린 셀룰로오스를 표면 개질한 경우, 습식 불밀링 시간이 증가됨에 따라 표면적 또한 증가되었다.

[0087] 한편, 실란 커플링제로 MTMS 및 PTMS를 사용한 경우, 습식 불밀링 시간이 증가됨에 따라 셀룰로오스상의 Si 함량은 현저히 증가되는 반면 표면적은 오히려 감소되었다. 이는 상기 실란 커플링제들의 관능기 구조에 의한 영향으로 이를 통해, 실란 커플링제의 종류에 따라 마이크로크리스탈린 셀룰로오스의 열 안정성, 표면적 등을 조

절할 수 있음을 알 수 있다.

3. 충전제에 따른 실리콘폼의 인장강도

상기 제조된 표면 개질 또는 미개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스를 충전제 성분으로서 실리콘폼 제조시 각각 첨가하여, 상기 마이크로크리스탈린 셀룰로오스의 표면 개질 또는 미개질에 따른 실리콘폼의 물성변화를 측정하였다.

(1) 실리콘폼 제조

<실험예 1>

바닐기 말단 폴리디메틸실록산(Vinyl terminated polydimethylsiloxane) 30g, 히드록시기 말단 폴리디메틸실록산(OH terminated polydimethylsiloxane) 5g, 및 백금 촉매 0.14g을 고속균질기(High shear mixer)에서 2분간 혼합하여 A제를 준비하고, 하이드라이드 말단 폴리디메틸실록산(Hydride terminated polydimethylsiloxane) 10g, 상기 제조예 1-3(VTMS-24)에 따른 개질 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 분말 5g 포함하는 실리콘폼용 충전제 및 지연제 0.45g을 고속균질기에서 2분간 혼합하여 B제를 각각 준비하였다. 각각 준비된 A제와 B제를 다시 고속균질기에 넣고 2분간 같은 방식으로 혼합하였다. A제와 B제가 혼합된 상기 혼합물을 몰드에 넣고 80도 컨벡션 오븐에서 2시간 동안 경화를 진행하여 실리콘폼을 제조하였다.

<실험예 2>

충전제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실리콘폼(SF)을 제조하였다.

<실험예 3>

충전제로서 개질되지 않은 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 입자(MCC)를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실리콘폼(SF-C)을 제조하였다.

<실험예 4>

충전제로서 비교 제조예 2-3을 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실리콘폼을 제조하였다.

<실험예 5>

충전제로서 비교 제조예 3-3을 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실리콘폼을 제조하였다.

<실험예 6>

충전제로서 비교 제조예 4-3을 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실리콘폼을 제조하였다.

(2) 물성분석

상기 제조된 실리콘폼(실험예 1 ~ 6) 각각에 대하여 ASTM D638에 준하여 비중, 인장강도 및 최대신장률을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

		실험예1	실험예2	실험예3	실험예4	실험예5	실험예6
충전제		VTMS-24	-	MCC	MTMS-24	GPTMS-24	PTMS-24
mechanical properties	Tensile Strength (kPa)	397.88 ± 30.00	9.00 ± 3.08	73.50 ± 13.30	211.68 ± 20.52	238.14 ± 17.9	186.20 ± 24.34
	Strain(%)	49.00 ± 2.98	22.15 ± 7.79	78.75 ± 4.77	62.65 ± 7.73	58.40 ± 8.96	69.6 ± 13.64
Specific gravity(g/cm3)		0.50 ± 0.004	0.35 ± 0.026	0.36 ± 0.028	0.36 ± 0.022	0.32 ± 0.016	0.37 ± 0.051

상기 표 1에서, 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 충전제를 포함하지 않은 실험예 2를 기준으로 인장강도를 살펴보면, 개질되지 않은 마이크로크리스탈린 셀룰로오스가 첨가된 실험예 3은 약 8배, 바닐기 이외의 작용기를 가지는 실란 커플링제로 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스가 첨가된 실험예 4 ~ 6은 약 20 ~ 26배 정도 인장강도가 상승하였다.

[0107] 이와 비교하여, 바이닐기를 포함하는 실란 커플링제로 개질된 마이크로크리스탈린 셀룰로오스가 첨가된 실험예 1의 경우에는 약 44배의 현저히 높은 인장강도를 보여주고 있으며, 이는 다른 실란 커플링제로 개질된 경우보다도 약 2배 가까운 인장강도의 상승을 의미한다.

[0108] 상기와 같이 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니며 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

도면1

