

# 홍조류섬유보강 바이오복합재료의 이용 (성형성 및 열안정성에 대한 고찰)

이민우 · 서영범  
충남대학교 임산공학과

## Use of biocomposite reinforced red algae fiber (Studies on the molding and thermal stability)

Min Woo Lee · Yung Bum Seo  
Chungnam Univ. Dept. of Forest Product

### 1. 서 론

최근 들어 온실가스의 주범인 이산화탄소를 줄이고 석유자원을 보호하기 위해서 천연 소재기반 재료를 개발하고 이용하는데 많은 관심이 고조되고 있다. 특히 제조된 복합재료가 자연환경에서 일부 또는 완전한 생분해 능력을 갖추고 있는 이른바 바이오복합재료(Biocomposite)는 복합재료를 구성하고 있는 주요 두 성분 중 어느 한 가지만 생분해 능력을 지녀도 그 복합재료 역시 생분해 특성을 가지게 된다. 따라서 현재 복합재료의 매트릭스로서 가장 널리 쓰이는 범용고분자 - Polypropylene, Polyethylene, Epoxy 는 비록 생분해가 이루어지지 않아 완전 생분해가 가능한 복합재료에 비해 친환경성면에서 떨어지지만, 기존에 사용하고 있는 저렴하고 수급이 용이한 고분자이므로 실용화에 접근하기 쉽고, 소재에 대한 축적된 정보가 많으며, 가공이 용이하고, 물성이 뛰어나다는 장점이 있다. 따라서 유리섬유나 탄소섬유가 아닌 천연섬유를 보강재로 사용하고 범용고분자를 매트릭스로 하여 제조한 바이오복합재료는 친환경성과 실용성을 적절히 만족하는 차세대 복합재료로써 그 가치를 인정받을 수 있는 것이다.

앞서 진행해온 연구에서는 해양 천연 소재인 홍조류섬유를 보강재로 사용한 바이오복합재료를 제조하여 투입량에 따른 기계적 특성 및 열기계적 특성을 분석하였으며, 이와 병행하여 기타 천연섬유로 보강한 복합재료와의 상호비교를 실시하였다. 실험에 대한 결과로 천연섬유를 보강재로 사용하여 구조용재가 아닌 기능성 복합재료(정밀 복합재료 및 소형 몰딩 제품)를 만들기 위한 사출성형을 할 경우, 보강섬유의 길이가 문제됨을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 홍조류섬유보강 복합재료의 특성을 바탕으로, 천연섬유(natural fiber) 및 무기섬유(inorganic fiber)를 잘게 잘라 보강한 바이오복합재료를 제조하여 섬유길이가 복합재료의 기계적·열기계적 특성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

범용 열가소성 고분자 매트릭스로 사용된 폴리프로필렌(PP)은 (주)코오롱글로벌에서 구입하였으며, 초기 제품의 형태는 가는 실이 서로 뭉쳐있는 형태로서 비중(specific gravity)은 약 0.91g/cm<sup>3</sup>, 용융온도(melting point)는 약 160~165°C이다.

천연섬유 보강재로 사용된 홍조류는 모로코산 우뭇가사리(*Gelidium corneum*)로서 (주)페가서스 리서치에서 추출 및 표백과정을 거쳐 냉동 보관된 펄프형태(bleached red algae fiber, BRAF)에서, 건조기로 수분을 제거한 후 가정용 믹서로 1차 분쇄, 고속분쇄기(Ultra centrifugal mill, Germany)로 2차 분쇄 및 분급하여 밀봉·보관 후 사용하였다.

섬유길이에 따른 복합재료의 기계적 및 열기계적 특성을 비교·분석하기 위해 탄소섬유(Carbon fiber), 유리섬유(Glass fiber), 헤네켄섬유(Henequen fiber), 케나프섬유(Kenaf fiber)를 각각 1cm와 1mm로 절단하여 준비하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 복합재료의 제조

복합재료의 제조에 있어서 매트릭스와 보강재와의 혼합공정은 복합재료의 최종 성형 결과에 가장 큰 영향을 미친다. 따라서 긴 섬유 형태를 이루고 있는 폴리프로필렌과 보

강섬유의 효과적인 혼합을 위해 폴리프로필렌을 가위로 여러 차례 세절한 후, 보강섬유와 함께 가정용 믹서에 넣어 기계적으로 혼합하였다. 혼합물을 금속몰드에 넣어 열과 압력을 가하여 복합재료를 제조하는 방식인 압축성형방법(compression molding)에 의해 제조된 복합재료는 기계적 및 열기계적 특성 분석을 위해 정밀절단기(precious table saw)를 통하여 시편으로 제작되었다.

### 2.2.2 복합재료의 기계적 특성 분석

제조된 복합재료의 기계적 특성 분석을 위해 인장시험(Tensile test), 굴곡시험(Flexural test) 및 충격시험(Izod impact test)을 실시하였다. 인장시험과 굴곡시험은 만능재료시험기(Universal Testing Machine, UTM, Tinius olsen Ltd., H-50K-ST, Redhill, England)를 사용하였고, 각각 DIN 53455 method (bar-shape test)와 ASTM D 790 Method I (three-point bending)에 의거하여 측정하였다. 또한 충격강도 실험을 위해 아이조드 펜달럼 충격시험기 (Pendulum Impact Tester, Tinius olsen Ltd., Model-IT 504, Redhill, England)를 사용하였고, ASTM D 256에 의거하여 시편 제작 및 실험을 실시하였다.

### 2.2.3 복합재료의 열기계적 특성 분석

섬유의 길이 및 종류에 따른 복합재료의 동역학적 특성은 Dynamic-mechanical analyzer (DMA Q-800, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. 분당 5°C로 30~100°C까지 측정하였으며, 사용된 진동수와 진동폭은 각각 1Hz, 0.2mm로 유지하였다. 이 실험에서는 제조된 복합재료의 상온 이상의 특정 온도별 저장탄성률을 확인하였다.

섬유의 길이 및 종류에 따른 복합재료의 열팽창에 대한 안정성은 Thermo-mechanical analyzer (TMA Q-400, TA Instruments)를 이용하여 시행하였다. 5°C/min의 속도로 100°C까지 승온시켰으며, 시편의 팽창수치를 측정하는 probe 주위는 100ml/min의 질소 분위기로 유지하였다. 이 실험에서는 제조된 바이오복합재료의 열에 의한 두께방향 치수변화를 온도 구간별 열팽창계수(CTE; coefficient of thermal expansion)로 환산하여 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 복합재료의 기계적 특성 분석

복합재료의 기계적 특성에 대한 분석을 표 1.에 나타내었다. 홍조류 섬유를 제외한 기타 섬유의 길이가 일정한 경우, 탄소섬유로 보강한 복합재료의 기계적 특성이 단연 우수함을 보였다. 하지만 탄소섬유를 포함한 보강섬유들의 길이가 1mm로 작아진 경우, 크게는 50%이상의 강도저하를 나타내었다. (유리섬유의 굴곡강도가 53% 저하됨.) 특히 헤네켄 섬유 보강 복합재료의 기계적 강도저하는 매우 급격하였고, 인장강도와 굴곡강도는 매트릭스 자체보다 떨어져 보강재로써의 역할을 제대로 수행하지 못했다. 홍조류 섬유보강 바이오복합재료의 경우, 매트릭스에 비해 크게 향상되었고 탄소섬유에 비해 크게 뒤떨어지지 않으면서 유리섬유보강 복합재료보다는 더욱 우수함을 보였다.

### 3.2 복합재료의 열기계적 특성 분석

표 2.와 표 3.은 복합재료의 열기계적 특성을 나타낸 것이다. 표 2.에서 보는 바와 같이 특정온도별 저장탄성률은 기계적 강도 변화와 동일한 경향으로써, 섬유의 길이가 짧아짐에 따라 큰 폭으로 저하됨을 보였다. 더욱이 홍조류보강 바이오복합재료의 저장탄성률은 유리섬유보강 복합재료에 비해 전 구간 우수하며, 100℃에서는 탄소섬유보강 복합재료보다도 우수하였다. 이는 홍조류섬유보강 복합재료가 특징적으로 열에 대하여 안정함을 나타낸다는 것이며, 이는 표 3.에서의 열팽창계수 측정에서도 확인할 수 있다.

표 3.에서는 복합재료의 열팽창특성을 나타내었는데 대체적으로 섬유길이의 감소는 곧 열팽창의 증가를 초래하였다. 기타 섬유의 길이를 짧게 하여 비표면적을 증가시킬지라도 두께는 그대로이기 때문에, 섬유의 유연성은 오히려 더욱 감소하게 된다. 이러한 결과로 인해 복합재료의 제조에 있어서도 매트릭스에서의 분산이 효과적이지 못하다. 하지만 홍조류 섬유의 경우는 길이가 짧은 만큼 가늘기 때문에 높은 비표면적과 유연성을 동시에 만족시킬 수 있다. 이러한 홍조류 섬유의 특성은 매트릭스와의 혼합에 있어서 타 섬유에 비해 섬유의 투입량을 높일 수 있는 장점으로 이어진다. 실제로 홍조류 섬유의 투입량은 60wt%까지 가능하며, 매우 뛰어난 열적 치수안정성을 나타내었다.

Materials	Fiber contents (wt%)	Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Impact strength (J/m)
Polypropylene	-	21.41±0.2	47.08±2.7	0.31±0.02	17.98±2.3
(fiber length : 1cm)					
Henequen/PP	40	22.71±5.1	54.72±11.5	1.85±0.3	84.86±16.5
Kenaf/PP	40	33.86±0.5	73.01±4.9	2.52±0.1	116.62±11.5
Glass/PP	40	34.21±0.8	100.01±12.4	3.60±0.5	250.44±12.0
Carbon/PP	40	52.03±1.9	108.28±2.3	4.23±0.2	371.58±26.3
(fiber length : 1mm)					
Henequen/PP	40	14.77±2.1	38.32±3.8	1.28±0.02	45.58±2.5
Kenaf/PP	40	24.94±1.4	49.95±9.3	2.03±0.3	52.70±7.5
Glass/PP	40	20.48±1.1	47.84±5.3	1.92±0.1	48.12±7.6
Carbon/PP	40	29.92±3.9	65.94±4.0	2.51±0.2	190.92±4.8
BRAF/PP	40	21.44±0.3	42.87±5.2	1.30±0.1	48.48±5.0

**Table 1. The comparison of mechanical properties of the BRAF/PP biocomposite and non-wood fiber or inorganic fiber reinforced composites.**

Materials	Fiber contents (wt%)	Storage modulus(GPa)			
		at 30°C	at 50°C	at 70°C	at 100°C
Polypropylene	-	1.69	1.45	1.19	0.84
(fiber length : 1cm)					
Henequen/PP	40	3.03	2.82	2.55	2.32
Kenaf/PP	40	4.40	4.41	3.82	3.58
Glass/PP	40	3.19	2.76	2.33	1.83
Carbon/PP	40	4.14	3.57	2.85	2.04
(fiber length : 1mm)					
Henequen/PP	40	2.48	2.22	1.93	1.49
Kenaf/PP	40	3.18	2.91	2.58	2.06
Glass/PP	40	2.89	2.38	1.89	1.36
Carbon/PP	40	4.02	3.45	2.77	1.98
BRAF/PP	40	3.10	2.82	2.46	1.88
BRAF/PP	50	3.16	2.89	2.55	<b>1.99</b>

**Table 2. The dynamic-mechanical properties of BRAF/PP biocomposites and non-wood fiber or inorganic fiber reinforced composites in above a room temperature.**

Materials	Fiber contents (wt%)	Coefficient of thermal expansion, CTE( $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ )			
		30-50 $^\circ\text{C}$	50-70 $^\circ\text{C}$	70-90 $^\circ\text{C}$	total
Polypropylene	-	106.96	188.70	330.55	223.00
(fiber length : 1cm)					
Henequen/PP	40	148.60	148.44	175.71	131.70
Kenaf/PP	40	177.90	167.72	222.04	172.60
Glass/PP	40	122.46	182.30	246.33	196.90
Carbon/PP	40	125.23	143.73	180.67	161.73
(fiber length : 1mm)					
Henequen/PP	40	234.20	227.10	268.00	234.60
Kenaf/PP	40	235.80	231.90	301.50	230.30
Glass/PP	40	87.14	93.88	130.46	115.14
Carbon/PP	40	102.49	78.97	140.05	115.90
BRAF/PP	60	59.66	77.36	103.91	75.97

**Table 3. The thermal expansion behavior of BRAF/PP biocomposites and various fiber reinforced composites with rising temperature.**

#### 4. 결 론

구조용재로써 사용되는 복합재료의 제조는 강도발현을 위해 섬유 길이 유지되어야 하므로 사출성형이 아닌 압축성형으로 이루어진다. 하지만 작은 부품이나 케이스의 경우, 수지만을 사용하거나 매트릭스와 섬유를 섞어 사출성형으로 펠렛을 제조하여 몰딩(molding)하게 된다. 실험한 내용을 바탕으로 하여 내린 결론은 다음과 같다.

I. 홍조류섬유의 높은 비표면적과 유연성은 복합재료를 제조함에 있어서 성형성의 향상과 섬유 첨가량의 증가를 가져온다.

II. 일반 천연섬유나 무기 섬유를 보강재로 사용하여 펠렛을 제조할 경우 섬유길이의 감소로 인한 기계적 및 열기계적 강도의 저하가 불가피하다. 하지만 홍조류섬유보강 복합재료의 경우 강도의 저하 없이 매우 뛰어난 열적 안정성을 발현할 수 있다.

III. 홍조류 섬유의 가공성과 열적 안정성은 정밀한 복합재료나 열에 대한 안정성이 요구되는 전기·전자부품 케이스에 효과적으로 적용될 수 있다.

#### 참고문헌

1. Lee, S. M., Cho, D. H., Park, W. H., Lee, S. G., Han, S. O., Drzal, L. T., Novel silk/poly(butylene succinate) biocomposites: the effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties, *Comp Sci and Tech* 65(1):647-657 (2005).
2. Han, S. O., Lee, S. M., Park, W. H., Cho, D. H., Mechanical and thermal properties of waste silk fiber-reinforced poly(butylene succinate) biocomposites, *Appl Polym Sci* 100(6):4972-4980 (2006).
3. 조동환, 바이오복합재료, *고분자과학과 기술* 13(1):81 (2002).
4. Mohanty, A. K., Khan, M., Hinrichsen, G., Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites, *Comp Sci Tech* 60(7):1115-1124 (2000).



5. Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., Surface modifications of natural fibres and performance of the resulting biocomposites, *Comp Interfaces* 8(5):313-343 (2001).
6. Mohanty, A. K., Misra, M., Hinrichsen, G., Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites, *Macromolecular materials and Engineering* 1:276-277 (2000).
7. Bledzki, A. K., Gassan. J., Composites Reinforced with Cellulose Based Fibers, *Prog, Polym. Sci* 24:221-274(1999).
8. Seo, Y. B., Lee, Y. W., Lee, C. H., Yu, H. C., Boo, S. M., Red algae pulp and its use in papermaking. *Advances in Pulp & Paper Science and Technologies: 2006 Pan Pacific Conference proceedings, KTAPPI, Seoul*, pp. 153-159 (2006).
9. Lee, M. W., Han S. O., Seo. Y. B., Red algae fibre/poly(butylene succinate) biocomposites: The effect of fibre content on their mechanical and thermal properties, *Comp. Sci. Tech.* 68:1266 - 1272 (2008).