

천연섬유를 보강재로 사용한 바이오복합재료의 동역학적 특성 및 열 안정성에 대한 나노점토 첨가 영향

심경자¹⁾ · 한성욱¹⁾ · 서영범²⁾

1. 서론

석유화학 및 고분자화학의 발전에 따라 합성플라스틱이 개발되어 우리 생활이 보다 편리해진 반면에 이 재료들에 의한 환경오염에 대한 관심이 고조되고 있다. 이에 따라 환경보호를 위한 에너지 절약과 친환경적인 에너지 신소재 연구개발이 선진국들을 중심으로 활발하게 진행되고 있다.¹⁻²⁾

섬유강화복합재료(FRP: Fiber Reinforced Polymer composite)는 고분자 폴리머에 섬유를 보강재로 사용한 기능성 복합재료로서 주로 유리섬유, 탄소섬유 및 아라미드섬유와 같은 합성고분자 섬유를 보강재로 사용하며 다양한 분야에 광범위하게 적용되고 있으나 자연환경에 노출되었을 때 분해 능력을 갖지 못해 여러 가지 환경오염을 일으킬 수 있는 요소가 다분하다. 최근 들어 환경에 대한 사회적 인식변화 및 엄격한 환경규제에 의해 친환경적인 복합재료 개발이 요구되었다. 그 결과물로서 천연섬유를 보강재로 사용한 고분자복합재료(NFRP: Natural Fiber Reinforced Polymer composite)인 바이오복합재료(Biocomposite)는 완전한 또는 부분적인 생분해 능력을 지니고 있기 때문에 기존의 유리강화복합재료를 대체할 수 있는 가장 적합한 친환경소재라고 할 수 있다. 최근 고유가 사태, 기후변화와 맞물려 친환경 바이오복합재료에 대한 연구개발의 중요성이 강조되고 있으며 유럽, 미국, 일본에서는 자동차 부품소재 분야에 바이오복합재료의 실용화 및 바이오복합재료의 성능향상과 새로운 응용분야확대를 위하여 연구개발을

1) 한국에너지기술연구원 (Nano-Materials Research Centre, Korea Institute of Energy Research, Jang-dong, Yuseong-gu, 305-343, Daejeon, Korea)

2) 충남대학교 임산공학과 (Department of Forest Products, Chungnam National University, Gung-dong, Yuseong-gu, 305-764, Daejeon, Korea)

(Corresponding author) E-mail : sohan@kier.re.kr

활발하게 진행하고 있는 실정이다.¹⁻⁴⁾

바이오복합재료의 특성향상을 위해 최근 여러 산업 전반에 걸쳐 각광받고 있는 나노기술을 적용하는 연구가 수행되고 있으며 무기물의 일종인 점토를 고분자에 충전시켜 기존 복합재료에 새로운 물리현상과 향상된 물질특성을 갖는 나노복합재료에 대한 연구개발도 활발하게 진행되고 있다. 고분자나노복합재료는 나노입자를 강화제로 첨가하여 고분자재료에 나노사이즈의 입자를 박리·분산시킴으로써 기계적 물성과 열안정성 등을 향상시킨 복합소재이다. 나노소재의 넓은 표면적을 이용하여 보다 적은 양의 무기 충전제(filler)를 사용하여도 우수한 물성을 나타내며 새로운 기능도 부여 할 수 있다. 나노복합재료를 구성하는 무기 충전제로는 다양한 반응성과 공간 확장 능력을 가진 층상실리케이트(layered silicate) 즉, 점토 계열이 광범위하게 사용된다.⁵⁻⁷⁾

층상실리케이트(layered silicate)의 기본구조는 실리카 층과 알루미늄 층의 조합으로 이루어져 있으며 구성비에 따라서 다양한 구조가 있다. 이 중 실리카 층과 알루미늄 층이 2:1로 구성되어 있는 몬모릴로나이트(MMT: Montmorillonite), Saponite, Herctorite 로 대표되는 Smectite 종이 나노복합재료 연구에 중심 소재로 활용되어 왔다. MMT의 결정구조는 그림 1과 같은 pyrophyllite 구조에 기초하고 있는 것으로 알려져 있다. 나노복합재료는 대부분 용융혼합법(melting compounding)에 의해 제조되며 고분자와의 상용성을 높이고 층상분리가 잘 되도록 하기 위해 화학적으로 개질된(organophilic modified) 나노점토가 이용된다.⁸⁾

층상 실리케이트를 이용한 나노복합소재는 1960년대부터 연구가 시작되었으며 1987년 일본 Toyota 연구진에 의하여 나노복합체 제조기술 개발이 발표되면서 관련연구가 미국 및 유럽 에서도 폭발적으로 진행되었다. 연구초기에는 몬모릴로나이트(Monmorillonite, MMT)의 층간에 나일론 저분자량 단량체 일부를 삽입시킨 후, 단량체를 중합시키는 방법이 많이 연구되었으나, 최근에는 열경화성 고분자, 열가소성 고분자 및 고무 등에 이르기까지 연구 영역이 확대되고 있다. 더 나아가 다양한 재료, 기술, 목적에 따라 폭넓은 연구를 기대해 볼만 하다.⁹⁾

본 연구에서는 홍조류 섬유 및 다양한 천연섬유로 보강된 바이오복합재료에 나노점토를 첨가한 나노바이오복합재료를 제조하고 바이오복합재료의 동역학적 특성 및 열적

안정성에 대한 나노점토 첨가 영향을 천연섬유 종류 별로 비교·분석하였다.

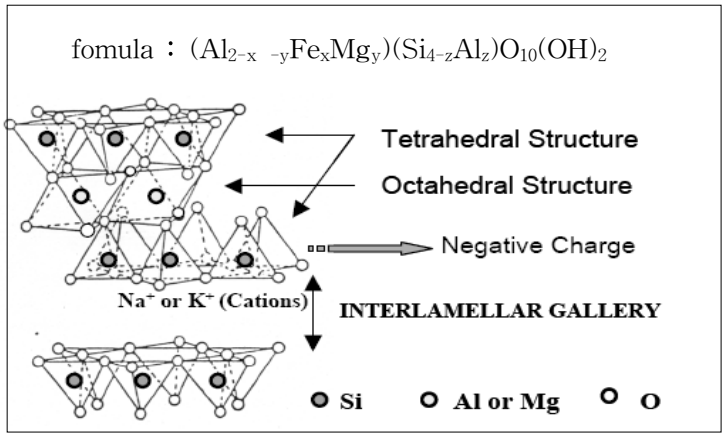


Fig. 1. Crystal structure of montmorillonite(MMT)⁸⁾.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

매트릭스로 사용한 열가소성고분자 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)은 (주)코오롱글로텍에서 구입하였으며 섬유형태로서 비중(specific gravity)과 용융온도(melting point)는 각각 0.91g/cm³, 160~165℃이다.

천연섬유 보강재로는 홍조류섬유, 케나프 섬유, 면섬유 및 침엽수 섬유를 사용하였다. 홍조류 섬유(Bleached red algae fiber, BRAF)는 제주도산 우뚝가사리에서 추출 및 표백과정을 거쳐 얻어졌으며, 건조기로 수분을 제거한 후 가정용 믹서로 1차 분쇄, 고속분쇄기(Ultra centrifugal mill, Germany)로 2차 분쇄 및 분급하여 사용하였다. 케나프 섬유(Kenaf fiber, Hibiscus Canabinus L.)는 방글라데시에서 구입하였으며 평균밀도는 1.45g/cm³로서 10mm로 잘라 2시간 동안 100℃의 건조오븐에서 건조 후 사용하였다. 면섬유와 침엽수섬유는 물에 해리시켜 24시간동안 100℃의 건조오븐에서 건조 후 사용하였다. 나노점토(Montmorillonite, Cloisite® 15A)는 (주)나노코에서 구입하였으며 건조입자의 크기와 층간간격은 각각 2~13μm, 3.15nm이며 24시간동안 50℃의 진공오븐에서 건조

하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 나노복합재료의 특성 분석

2.2.1.1 복합재료의 제조

폴리프로필렌과 천연섬유를 가정용 믹서에 함께 넣고 기계적으로 1차 혼합한 후 나노점토를 첨가하여 2차 혼합을 하였다. 혼합재료를 금속몰드에 넣은 후 압축성형방법 (compression molding)으로 복합재료를 제조하였다. 케나프 섬유의 경우 폴리프로필렌과 나노점토를 먼저 가정용 믹서에서 혼합한 후 케나프 섬유와 고르게 섞어 복합재료를 제조하였다. 첨가된 나노점토의 양은 폴리프로필렌 대비 5wt%가 적용되었다. 제조된 복합재료의 크기는 50mm×50mm×17 이며 정밀절단기(precious table saw)를 이용하여 동역학적 특성 및 열적 특성 분석용으로 각각 35mm×11mm×17, 7mm×7mm×17의 시편을 준비하였다.

2.2.1.2 나노복합재료의 동역학적 특성 분석

나노바이오복합재료의 동역학적 특성은 Dynamic mechanical analyzer (DMA Q-800, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. 폴리프로필렌 매트릭스 및 각각의 섬유를 보강재로 한 바이오복합재료의 저장탄성률을 나노점토가 첨가된 나노바이오복합재료의 특성과 비교하였다.

2.2.1.3 나노복합재료의 열안정성 분석

나노바이오복합재료의 열안정성 분석은 Thermomechanical analyzer (TMA Q-400, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. 복합재료의 열적 안정성은 열팽창계수(CTE; coefficient of thermal expansion)로 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노바이오복합재료의 특성 분석

3.1.1 나노바이오복합재료의 동역학적 특성 분석

홍조류섬유, 케나프 섬유, 활엽수 펄프 및 면 펄프로 보강하여 제조한 바이오복합재료와 여기에 나노점토를 적용한 나노바이오복합재료의 저장탄성률을 그림 2에 나타내었다. 폴리프로필렌 매트릭스에 비해 바이오복합재료의 저장탄성률은 천연섬유의 보강효과에 의해 증가하였으며, 여기에 나노점토를 첨가하였을 때 저장탄성률이 보다 더 증가함을 알 수 있다. 나노점토의 첨가에 의해 매트릭스의 저장탄성률은 15%로 가장 크게 증가하였으며 바이오복합재료는 천연섬유에 따라 다소 차이를 보여 1.3~4.6% 증가하였다.

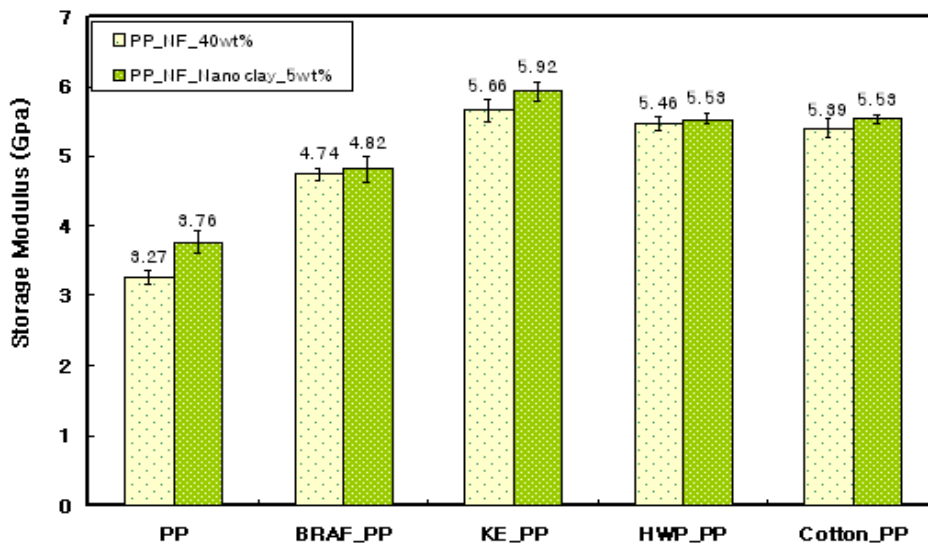


Figure. 2. The storage modulus of PP, PP biocomposites reinforced with various natural fiber and nanocomposites.

3.1.2 나노바이오복합재료의 열안정성 분석

홍조류섬유, 케나프 섬유, 활엽수 펄프 및 면 펄프로 보강하여 제조한 바이오복합재료와 여기에 나노점토를 적용한 나노바이오복합재료의 열팽창계수를 그림 3에 나타내었다.

다. 일반적으로 매트릭스에 섬유가 보강됨에 따라 복합재료의 열적 안정성이 향상되어 열팽창계수가 감소한다. 여기에 나노점토를 적용하였을 때 열팽창계수가 전체적으로 보다 감소하여 폴리프로필렌 매트릭스의 경우 21.4%로 가장 큰 폭으로 감소하였으며 바이오복합재료는 3.5~20.5% 감소하였다.

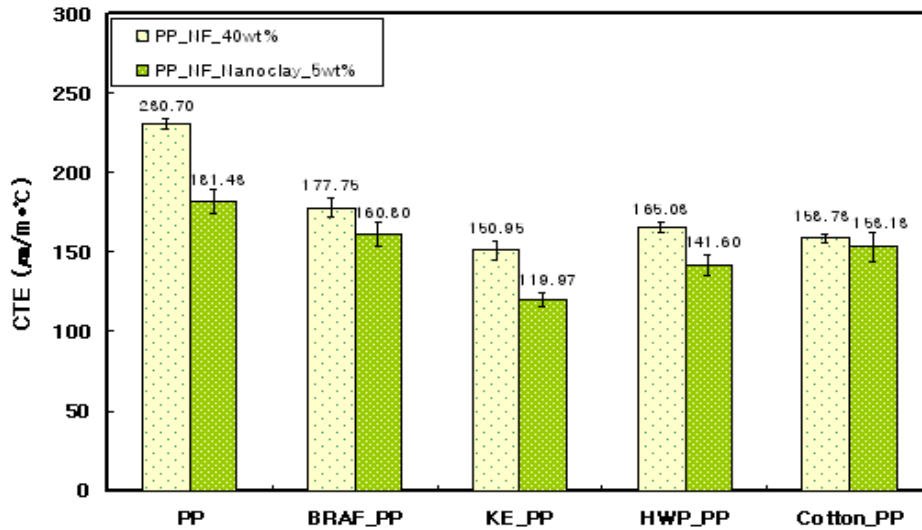


Figure. 3. The thermal expansion coefficients (CTE) of PP, PP biocomposites reinforced with various natural fiber and nanocomposite

4. 결론

본 연구에서는 홍조류 섬유 및 여러 가지 천연섬유로 보강하여 제조한 바이오복합재료에 나노점토를 첨가하여 제조한 나노바이오복합재료의 동역학적 특성과 열적 안정성을 분석하였다. 고분자매트릭스, 바이오복합재료 모두 나노점토를 적용했을 때 동역학적 및 열적 특성이 향상되었다. 천연섬유의 투입이 없는 매트릭스의 경우 나노점토의 첨가에 의한 동역학적 특성과 열적 특성이 가장 우수한 향상을 보였다. 반면에, 천연섬

유로 보강된 나노바이오복합재료의 경우는 전체적으로 동역학적 특성과 열적 특성이 향상되었으나 매트릭스에 비하여 나노점토의 영향이 크게 나타나지 않았다. 이는 나노바이오복합재료 제조 시 천연섬유의 첨가에 인한 계면접착과 분산의 문제로 사료된다. 홍조류 섬유 보강 나노복합재료의 경우 동역학적 특성과 열적 특성이 각각 1.7%, 9.5% 향상되었으며 이는 다른 천연섬유 보강 나노바이오복합재료와는 섬유장 차이에 의해 직접비교는 불가능하지만 매우 작은 섬유장과 섬유폭 및 일정한 형태를 가진 홍조류 섬유의 특성에 의해 다른 천연섬유들과 비교 시 나노점토의 첨가에 의한 동역학적 특성 및 열적 안정성이 크게 향상된 것으로 생각할 수 있다. 본 실험을 통해 소량의 나노점토의 적용으로 바이오복합재료의 기계적 성질과 열적 안정성이 향상된 친환경적인 나노바이오복합재료를 제조할 수 있었다. 이 결과에 의해 천연섬유의 특성을 보다 효율적으로 이용하고 고분자매트릭스와 나노점토 사이의 계면접착과 분산성을 더욱 향상시키면 소량의 나노점토 첨가에 의해 더욱 우수한 기계적 성질과 열적 안정성을 가지는 친환경 나노바이오복합재료의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

인용문헌

- [1] Cho D, Lee SG, Park WH, Han SO. Eco-friendly Biocomposite Materials Using Biofibers. *Polym Sci Tech* 2002;13(4):460-476.
- [2] Han SO, Lee SM, Park WH, Cho D. Mechanical and thermal properties of waste silk fiber-reinforced poly(butylene succinate) biocomposites. *Appl Polym Sci* 2006;100(6):4972-4980.
- [3] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Surface modifications of natural fibres and performance of the resulting biocomposites. *Comp Interfaces* 2001;8(5):313-343.
- [4] 심재훈 · 조동환 · 윤진산. *고분자과학과 기술*. 2008;19(4):299-306
- [5] Mangala Joshi, M. Shaw, B.S. Butola. Studies on Composite Filaments from Nanoclay Reinforce Polypropylene. *Fib and Polym* 2004;5(1):59-67
- [6] Jo MS, Lee YG. Polymer Nanocomposites Using Nano Clay. *Prospectives of Indus Chem* 2006;9(6):22-36.

- [7] Lee SY, Kang IA, Doh GH, Kim WJ, Kim JS, Yoon HG, Wu Q. Thermal, mechanical and morphological properties of polypropylene/clay/wood flour nanocomposites. *eXPRESS Polym Let* 2008;2(2):78-87.
- [8] Lee SS, Park M, Lim SH, Kim JK, Hwang JT. Development and Application of Nanoclay Polymer Nanocomposite. *Polym Sci Tech* 2007;18(1):8-19.
- [9] Park SJ, Jun BR, Song SY, Choi GY, Rlee JM. Effects of Dispersivity of Clay on Thermal Stabilities of PP/Clay Nanocomposites. *Polymer(Korea)* 2003;27(5):458-463.
- [10] Seo YB, Lee YW, Lee CH, Yu HC, Boo SM. Red algae pulp and its use in papermaking. *Advances in Pulp & Paper Science and Technologies: 2006 Pan Pacific Conference proceedings*, Seoul, Korea: KTAPPI, 2006. P. 153-159.