

천연섬유를 이용한 친환경성 복합재료

이승구, 조동환*, 박원호, 한성옥**

(충남대학교 섬유공학과, *금오공과대학교 고분자공학과, **한국에너지기술연구원)

1. 서론

최근 전 세계적으로 환경 문제에 대한 관심이 날로 증가하고 있으며, 이와 더불어 환경친화성 소재에 대한 많은 연구개발이 이루어지고 있다. 지금까지 섬유강화 복합재료의 보강재로 주로 사용되고 있는 섬유로는 유리섬유, 탄소섬유와 합성고분자 섬유로서 이들은 모두 자연 환경에서 거의 영구적으로 분해가 되지 않기 때문에 그 폐기물은 환경오염 면에서 큰 문제로 대두되고 있다. 각종 섬유강화 복합재료는 전 세계적으로 2000년에는 500만톤 이상이 사용되었으며, 이중에 80% 이상이 유리섬유를 사용한 복합재료였다. 그러나 유리섬유 복합재료는 폐기시 자연환경에 큰 환경오염 문제를 일으킬 수 있어서 이의 폐기나 재활용 문제는 종종 사회적으로 큰 쟁점이 되고 있다. 따라서 유리섬유를 대체할 수 있는 자연 환경에서 수년 내에 생분해가 가능한 복합재료의 개발이 절실히 요구되어 왔다. 이러한 요구에 맞추어 여러 선진국에서는 점점 고갈되어가고 있는 석유를 바탕으로 하는 소재 공급원을 천연자원을 바탕으로 하는 환경친화적 소재로 대체하려는 노력을 기울이고 있다. 이러한 추세에 발맞추어 섬유복합재료 분야에서는 십여년 전부터 환경친화성 복합소재에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다[1-5]. 그 중에서 큰 부분을 차지하고 있는 것으로 천연섬유를 보강재로 하고 생분해 또는 환경분해가 가능한 매트릭스 수지 또는 비생분해성 수

지를 복합하는 친환경성 복합재료를 들 수 있다.

이러한 천연섬유를 강화재로 한 친환경성 복합재료는 천연섬유 복합재료(NFRP; natural fiber reinforced plastics) 또는 바이오복합재료(biocomposites), Eco-composite, Green composite 등의 이름으로 불리어지고 있다. 일반적으로 보강섬유인 천연섬유를 바이오섬유(biofiber)라고도 하며 매트릭스 수지를 바이오매트릭스(biomatrix)로 명명하기도 한다[1-3]. 복합재료를 구성하고 있는 주요 두 성분 모두 또는 한 성분만이 생분해 능력을 지니고 있기 때문에 그 복합재료 역시 생분해 특성을 갖는다. 친환경성 복합재료는 보강재로 사용되는 천연섬유의 생산지인 동남아시아, 남아메리카, 인도 및 아프리카 등 몇몇 개발도상국에서 주로 연구가 진행되어 왔었다. 그러나 최근에는 새로운 환경 법규, 사회적 관심 및 환경의 중요성에 대한 인식과 함께 환경친화적인 새로운 소재 개발의 요구와 아울러 전 세계적으로 바이오기술에 대한 관심과 연구가 크게 증가하고 있으며, 미국과 유럽의 선진국에서 환경문제를 해결할 만한 복합소재라는 점에서 큰 관심을 모으면서 부각되기 시작하였다. 특히, 환경친화성 바이오 복합재료와 관련해서는 현재 선진국의 자동차 제조 기업에서 향후 결과와 응용 가능성에 대한 긍정적인 기대를 가지고 연구개발에 많은 관심과 투자를 하고 있다[5-7].

친환경성 복합재료의 발전 단계로는 산업에의 응용 가능성과 물성 등 종합적 특성을 고려할 때, 유

리섬유 복합재료의 대체용으로 우선 생분해성 천연 섬유와 비생분해성 매트릭스를 복합하는 것을 고려할 수 있다. 다음 단계로 천연섬유 보강재와 생분해성 고분자매트릭스로 이루어진 완전한 생분해성 복합재료의 개발로 접근하게 된다. 본 고에서는 친환경성 복합재료의 개념과 더불어 전반적인 이해를 위하여 친환경성 복합재료를 구성하는 바이오섬유와 바이오매트릭스에 대하여 소개하고, 친환경성 복합재료의 제조와 물성 및 응용에 대하여 서술하고자 하였다.

2. 바이오섬유(Biofiber) 보강재

천연섬유는 그 출처에 따라 껍질/줄기류(bast), 잎류(leaf), 그리고 씨/열매류(seed/fruit) 같은 식물성 원료와 실이나 모와 같은 동물성 원료로 분류된다. 그러나 물성과 원료 수급의 용이성, 생분해성 그리고 동물 보호라는 사회적 인식의 문제 등을 고려할 때, 식물성 원료의 활용이 더 많은 범주를 차지한다.

생분해성 식물섬유는 값이 싸고 자원이 풍부하며 재활용이 가능하며 연소될 때 이산화탄소가 나온다. 섬유는 중공과 세포벽 구조를 가지고 있어서 밀도와 무게가 낮으므로 소리와 열을 차단하는데도 이

점이 있다. 또한 많은 경우 피브릴로 구성된 미세 섬유들이 리그닌에 의해 결합되어, 균열 발생시 리그닌이 파괴되면서 피브릴화되므로 에너지흡수가 우수한 특성을 갖는다.

천연섬유의 구조는 상당히 복잡하지만, 반면 상당히 기능적인 면이 있다. 아마나 대마 같은 식물성 섬유는 미세구조상 8~10 mm 정도의 길이를 갖는 세섬유의 다층구조를 갖는다. 이러한 섬유는 1, 2차 세포막구조와 중공구조를 갖고 있는 것이 특징이며, 최종적으로 펙틴질에 의해 다발로 묶여 섬유 다발이 된다.

2.1. 식물성 섬유보강재

식물성 섬유의 특성: 아바카(abaca), 대나무(bamboo), 아마(flax), 대마(hemp), 용설란(henequen), 저마(jute), 케네프(kenaf), 파인애플, 모시(ramie) 그리고 사이잘(sisal) 삼과 같은 줄기와 잎을 포함하는 식물 섬유는, 길이가 2 m 이상으로 길다. 예전부터 식물섬유는 로프나 배의 돛으로 이용되었다. 모시와 대나무는 매우 빨리 자라며 몇 달마다 재배할 수 있다. Table 1은 천연섬유의 밀도와 수분 함량, 그리고 기계적 특성을 비교한 것이다. 이러한 특성의 차이가 나타나는 것은 지리적인 특성과, 생장과 성

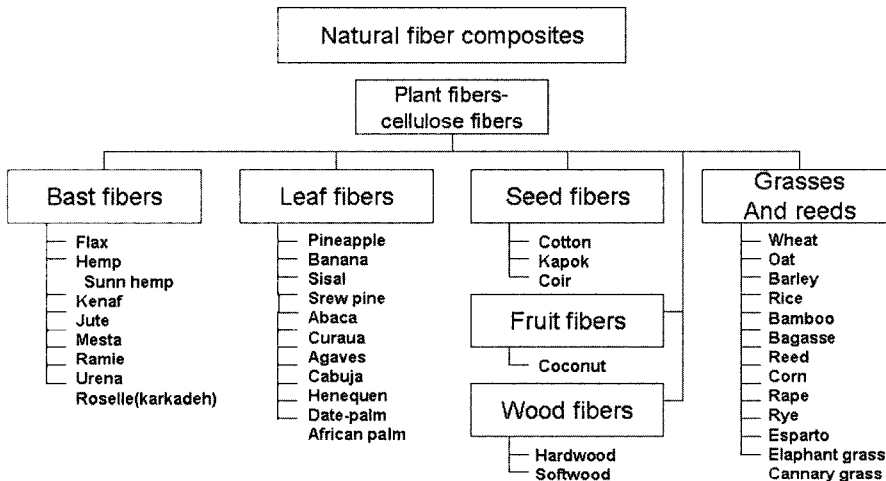


Figure 1. 보강재용 천연섬유의 분류.

Table 1. 천연섬유의 물리적 특성 비교

Fiber	Density(g/cm ³)	Moisture content (wt%)	Elongation to break(%)	Fracture stress (MPa)	Young's modulus (GPa)
Cotton	1.5	-	7.0-8.0	287-597	5.5-12.6
Jute	1.3	12.6	1.5-1.8	393-773	26.5
Flax	1.5	10.0	2.7-3.2	345-1035	27.6
Hemp	-	10.8	1.6	690	-
Sisal	1.5	11.0	2.0-2.5	511-635	9.4-22.0
Coir	1.2	8.0	30.0	175	4.0-6.0
Bamboo	0.8	-	-	391-1000	48-89
Pineapple	-	11.8	1.6	413-1627	34.5-82.5
Ramie	1.5	8.0	3.6-3.8	400-938	61.4-128

숙기간 동안의 강우량, 공정과 환경 등에 따라 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그닌 그리고 왁스의 함량이 변화되기 때문이다.

식물섬유는 탄소나 아라미드 섬유만큼 강하지는 않지만, 비강도는 유리섬유의 강도와 비견할 만하다. 대마, 아마, 대나무 섬유 및 저마는 유리섬유보다 더 높은 수준의 비강성을 가지므로 유리섬유 복합재료의 좋은 대체재로 고려되는 것이다.

식물섬유의 기본 구조는 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그노펙틴과 함께 약간의 왁스로 이루어져 있다. 셀룰로스는 각각 β-1, 4 글루코시딕 가교에 의해 연결된 무수 d-글루코스 단량체로 구성된 선형 고분자이다. 세 개의 수산기는 각 글루코스 단위에서 다른 셀룰로스 분자와 함께 내외부의 수소결합을 형성한다. 수산기는 8~12.6% 정도의 수분을 흡수하고, 셀룰로스의 중합도와 결정화도는 섬유마다 차이가 있다.

헤미셀룰로스는 셀룰로스보다 사슬에 가지가 더 많이 존재한다. 따라서, 헤미셀룰로스는 결정화되지 않게 되며, 섬유에서 리그닌이 제거된 후에도 헤미셀룰로스는 셀룰로스에 붙어 남아있고 많은 양의 수분을 흡수하게 한다.

리그닌은 지방족과 방향족의 복잡한 구조를 가지고 있는 탄화수소 고분자로, 매트릭스가 섬유를 둘러싼 sheath 구조이며 마이크로피브릴을 이루고 있다. 리그닌은 탄화수소가 기본을 이루어 미생물에 의한 분해를 방지한다.

헤미셀룰로스는 리그닌이 자외선 분해성인데 비하여 섬유의 생분해, 수분 흡수 및 열분해에 중요한 역할을 한다. 펙틴은 이중 폴리사카라이드의 혼합물이며 다양한 조성의 α-1, 4-가교 갈락토릭 산 단위체와 당 단위체 및 메틸에스터의 단위체로 구성되어 있다. 왁스는 다양한 알코올로 구성되어 있으며 보호층과 같이 섬유의 표면에 주로 존재한다.

식물섬유의 구조: 인피섬유와 다른 리그노셀룰로스 섬유의 식물세포 벽은 주로 셀룰로스, 헤미셀룰로스 그리고 리그닌으로 구성되어 있다. 이 세 가지 성분의 양은 인피 섬유의 다양한 종류에 따라 차이가 있다. 예를 들어 아마의 경우는 상대적으로 셀룰로스가 많고 리그닌은 적다. 그리고 황마는 상대적으로 리그닌의 비율이 높은 것으로 알려져 있다. 이러한 비율의 차이는 줄기의 윗부분과 아랫부분의 차이에 따라 나타나고 성장하는 동안의 조성변화에도 원인이 있는데, 식물의 성장기 말단에 부분적으로 리그닌이 증가된다.

부분 결정고분자인 천연 셀룰로스는 셀룰로스 I 구조와 그것이 재 배향되고 머서화된 셀룰로스 II 구조를 가지고 있다. 화학적으로 셀룰로스는 가교된 셀룰로스 단위(글리콜 다이머)로 만들어진 선형 단일고분자이다. 물리적으로 천연 셀룰로스는 헤미셀룰로스와 리그닌 매트릭스에 긴 선형으로 물려있는 형상으로 구성된 반-결정 고분자이다. 결정화도는 마이크로피브릴에서 셀룰로스 분자의 평행 배열로부터 결정되고, 결정화 세그먼트는 그 정도가

더 낮은 부분을 가진 비결정 영역이 번갈아 나타난다. 60%의 결정화도에서는 사슬의 비결정 영역이 약 120 Å의 길이를 가질 것이고, 그것은 셀룰로스 I 사슬에서 짧은 결정 영역과 비결정영역이 번갈아 나타난다는 것을 의미한다.

셀룰로스와 리그노셀룰로스의 단단함과 강도는 사슬 사이 그리고 사슬간의 수소결합의 형성에 의해 생긴다. 비결정영역과 결정 영역은 비슷한 모양과 구조이지만, 전자는 수소 결합 내부 사슬이 더 낮은 빈도를 가진다. 이 때문에 비결정 영역이 물 분자에 더 열려있게 된다.

헤미셀룰로스는 단량체 단위와 같은 설탕 분자의 선택에 따라 이종고분자로 재현된다. 가장 일반적인 모노머는 D-글루코스, D-갈락토스, D-만노스, D-자일로스 그리고 L-아라비노스 등이다. 헤미셀룰로스 고분자는 가지구조이고, 완전한 비결정이며 셀룰로스에 비해 매우 낮은 분자량을 가지고 있다. 이것은 많은 수산기와 아세틸 그룹을 가진 구조 때문이며, 헤미셀룰로스는 물에 부분적으로 용해되고 상대적으로 많은 양이 흡수된다. 헤미셀룰로스는 수소 가교에 의해 셀룰로스 퍼브릴이 강하게 묶여있다.

리그닌은 넓은 범위의 치환기를 가진 페닐프로판 단위를 기본으로 하는 매우 조밀한 네트워크를 이룬 가교된 고분자이다. 리그닌은 큰 방향족을 가지고 있기 때문에 적은 수분 흡수율을 가지고 있다. 리그닌의 소수성에 기인해 세포벽 매트릭스에서 물을 대신하고 매트릭스 분자간 또는 셀룰로스간의 강한 수소결합의 형성을 조장한다. 아마섬유에서 리그닌의 조성은 0.22-1.66 mg/g 정도이며, 리그닌은 줄기의 중심부분에 주로 분포되어 있는 것으로 알려져 있다.

식물성 섬유보강재의 종류: 모시섬유(ramie)는 가시가 없는 쐐기풀의 일종인 boehmeria nivea 또는 boehmeria tenacissem이라는 식물에서 얻게 된다. boehmeria nivea가 주로 열대지방에서 재배되는 것에 반해 후자는 중국이 원산지이다. boehmeria tenacissem은 또한 중국의 유리섬유라고도 불리며

67~76%의 셀룰로스와 13~16.7%의 헤미셀룰로스를 포함하고 있다.

모시로 만들어진 직물은 기원전 5000년에서 3300년경에 이집트에서 시체를 감싸는 용도로 사용되어 왔다. 모시섬유는 칼이나 창에 날을 부착하여 몸에 지니기 위해 미국 인디언들이 배배 꼬아서 만들었다. 18-19세기에 영국, 프랑스, 독일을 포함한 대부분의 유럽 국가에서 모시실을 제조하였다.

모시식물은 다년생이며 약 2미터에 이를 정도로 키가 크고 일년 삼모작이 가능하다. 다 자란 식물은 세로로 길게 잎을 잘라서 수확한 후에 피질을 제거하고, 줄기로부터 껍질을 벗긴다. 가닥이나 리본의 형태를 하고 있는 모시섬유는 칼로 껍질을 벗길 때 물 속에서 껍질이 잘 해리된다. 부식성 수산화나트륨 용액을 가지고 디거밍(degumming) 처리한 모시는 리그닌을 제거하고 분리된다. 모시의 마이크로피브릴 각은 7.5° 이고 섬유의 표면은 작은 요철을 느낄 수 있다. Figure 2는 디거밍 처리된 모시섬유의 길이 방향을 나타낸 것이다. 모시섬유의 강도는 900 MPa 이상이며, 복합재료에 사용될 만한 일반적인 물성을 가지고 있다.

리그노셀룰로스 섬유는 낮은 가격과 낮은 밀도, 공정상의 간편성 등으로 인해 상당한 주목을 받고 있다. 그리고 일반적인 식물섬유와 마찬가지로 재생이 가능하고, 경작 면적이 넓어서 공급량이 충분하며 이방성을 갖고 표면이 매끄럽고 공극을 갖고 점탄성을 나타내며 생물학적 분해가 가능하다는 많은 장점을 가지고 있다. 최근 유럽의 자동차 업체들은 자동차 문, 천장과 브레이크 패드의 석면 대용으로 마섬유 복합재료를 사용하였다. 두꺼운 종



Figure 2. 모시섬유(길이 방향).

이판이나 계란상자 등의 포장재에도 모두 식물성 섬유가 쓰인다. 리그노셀룰로스 섬유로서 많이 사용되는 것은 사이잘삼, 황마, curaua 등이 있다.

황마(jute)는 가장 일반적인 식물성 천연섬유이다. 인도와 중국 같은 국가에서 많은 양을 경제성 있는 가격으로 수출하고 있으며, 브라질에 도입되어 1950~1980년 사이에 아마존 강 유역에서 재배되다가 현재는 중단된 상태이다. 아마존 유역에서 재배되던 curaua라는 이름의 ananas erictifolius 종은, 곧고 뺏뺏한 1 m 이상의 길이와 4 cm의 너비를 갖는 잎을 갖고 있으며, 비늘이 있다. curaua는 연간 강수량 2000 ml 이상을 갖는 지역에서 발견할 수 있다. 사이잘(sisal)은 유카탄 반도가 원산지이며 명칭은 zizal-xiu라는 채래종 허브에서 유래했다.

Table 2는 후처리/미처리 상태인 세 가지 섬유의 특성을 나타냈다. DMA로 측정된 후처리 된 황마의 인장강도는 Table 2의 값보다 약간 적은 값을 나타낸다. 재배, 섬유추출, 후처리 등의 요소는 섬유의 기계적 특성을 좌우할 수 있다. 수산화나트륨으로 후처리된 섬유는 미처리 섬유보다 절단까지 이르는데 좀 더 높은 인장강도/신도를 나타낸다. gassan은 강도와 신도가 증가하는 현상을 후처리에 의하여 미세섬유가 덜 뺏뺏해지고, 재배열이 일어나 헤미셀룰로스가 감소하기 때문이라고 보고했다. 사이잘섬유는 황마와 비슷한 거동을 보이며, 머서화 가공후의 화학적 조성 분석결과는 리그닌 함량이 11.3%에서 7.5%로 감소한 것으로 나타났다. 리그닌의 감소는 섬유의 재배향을 야기시켜서 인장강도가 58% 증가되는 결과를 나타내게 된다. 측정된 사이잘의 인장강도와 신도는 각각 400~700 MPa과 2~14%로 나타났다. 사이잘섬유의 기계적 특성이 차이가 나는 것은 종류와 유전자 및 가공 공정과 섬유 원산지에 의한 것으로 추정되며 섬유의 재배환경과 가공공정에 따른 특성을 무시하기는 어렵다. 마찰 정전기에 의해 생기는 섬유 응집현상은 corona 방전에 의해 개선될 수 있다. corona처리 된 섬유는 미처리 섬유보다 우수한 신도를 보이지만 알칼리

처리와는 상당한 차이를 보인다. 예외적으로 황마 섬유의 뺏뺏함은 감소하지만 복합재료 형성에 있어서 큰 이점을 갖는다. 섬유내의 셀룰로스 분자의 결정 배향각에 따라 배향각과 섬유 신도에는 상당한 연관성이 존재한다. 통상적으로 배향각과 신도의 연관성을 관찰하는 데에는 총 섬유의 70% 정도를 함유하는 S₂ 층만을 고려한다. 연관성을 다음 식에 나타내었다.

$$\zeta = -2.78 + 7.28 \times 10^{-2} \Theta + 7.7 \times 10^{-3} \Theta^2$$

$$\zeta = \text{신도}, \Theta = \text{배향각}$$

배향각은 Table 2에 나타낸 사이잘, 황마, curaua의 신도로부터 계산한다. Table 2의 결론은 머서화 처리와 corona 처리는 마이크로피브릴을 재배향시키고 배향각을 늘려주며, 머서화의 경우 리그닌과 헤미셀룰로스를 제거해 준다. corona 처리의 경우 효과는 표면에만 국한되지 않고 섬유구조 자체를 변화시킨다. 배향각과 셀룰로스의 구성은 섬유의 물성을 결정짓는데 매우 중요한 요소이다. 섬유에 장력을 주게 되면 마이크로피브릴의 비결정 방향으로 신장이 일어나거나 피브릴이 한 가닥씩 끊어지게 되는 두 가지 현상이 나타난다. 여러 섬유를 측정 한 결과 섬유 배향각이 커지고 셀룰로스의 함량이 떨어지면 기계적 특성이 저하된다는 것을 알 수 있었다. 미처리 사이잘과 황마섬유의 셀룰로스의 함량은 각각 65%, 60%였다. 사이잘과 황마의 처리 전과 처리 후의 셀룰로스의 함량의 변화는 없었다. 황마는 사이잘섬유의 경우보다 처리 및 미처리 시료보다 큰 신도 값을 나타냈다. 즉, 미처리 황마와 미처리 사이잘의 결정구조 데이터와 리그닌 셀룰로스의 재배열에 관한 데이터에 따라 황마가 사이잘에 비해 배향성 및 신도에 있어 더 좋은 성능의 셀룰로스 구조를 갖고 있었다. curaua는 내신장성을 보이고 황마와 비슷한 배향각을 갖는다. 미처리 curaua는 48% 이하의 낮은 셀룰로스 함량을 갖고 있는 반면 67%의 높은 결정성을 갖는다. 섬유 결정영역에서 형성된 배향각과 높은 리그닌의 함량은 물성에

Table 2. sisal, curaua, jute 섬유의 인장강도, 신도, 배향각

섬유	강도 (MPa)	신도 (%)	배향각, Θ (deg.)
미처리 sisal	183	1.0	17.9
알칼리 처리 sisal	290	1.4	19.0
이온공기 처리 sisal	225	1.4	19.0
미처리 jute	465	0.7	17.1
알칼리 처리 jute	590	1.6	19.6
이온공기 처리 jute	545	1.1	18.2
미처리 curaua	495	1.3	18.8
이온공기 처리 curaua	480	1.4	19.0

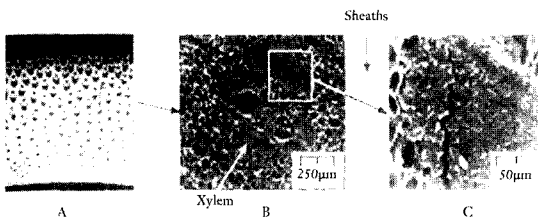


Figure 3. 대나무의 미세구조

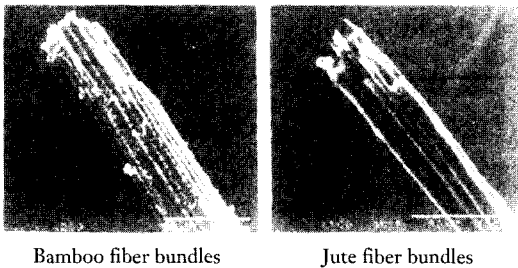


Figure 4. NFRP(천연섬유 복합재료)용 대나무섬유와 황마섬유.

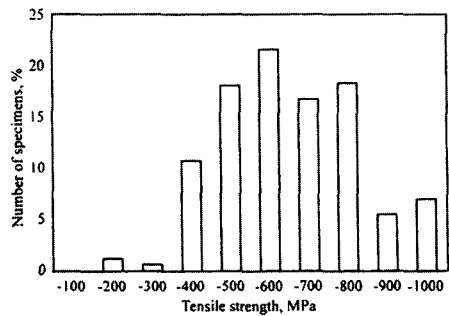
상당히 큰 영향을 끼친다.

황마나 kenaf 같은 식물섬유는 의류, 산업, 건축 및 경작용 재료로서 범용적으로 사용된다. 반면에 대나무섬유는 예술 소재, 정원, 조경 또는 건축 재료에 쓰인다. 대나무는 줄기와 잎을 가지고 있으며 아시아와 남미의 나라들에서 풍부한 자원이고 보통 대나무 숲이나 정글에서 서식한다. 대나무는 황마, kenaf 등에 비해 생산성이 높다. 대나무섬유는 후처리를 하며 유리섬유에 비해 상대적으로 높은 비강도를 가지고 있고 보강재로 사용될 때 유리섬유보다 더 활용성이 높다.

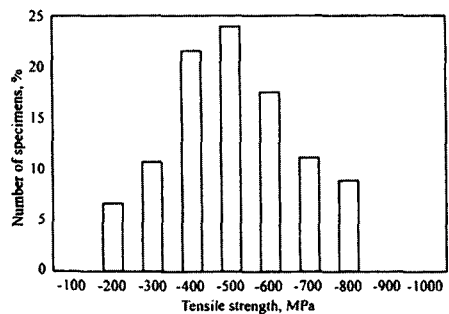
Figure 3은 대나무의 미세단면을 보여주는 사진이다. 대나무는 목질부에 수많은 관다발이 있는데, 관다발은 4개의 섬유 sheath로 구성되어 있으며 목질부는 각 관다발을 둘러싸고 있다. 대나무섬유의 목질부의 주요 성분은 셀룰로스과 리그닌이다.

Figure 4는 보강을 위해 사용되는 대나무와 황마 섬유 다발을 나타내고 있는데, 황마의 표면은 매끄러우나 대나무섬유의 표면은 리그닌 층이 남아있음을 알 수 있다. 황마는 섬유 내부에 기공도 존재하며 섬유다발 내부로 수분이 침투할 수 있고, 섬유다발 표면에 미세한 오일이 부분적으로 잔존한다.

대나무섬유 제조시의 증기 노출공정은 목재에서 리그닌과 셀룰로스를 분리해내는 간단한 공정이다. 증기에 노출하는 공정을 거친 대나무섬유를 자르고 적합한 길이로 만들어 천연섬유 복합재료의 제조에 사용한다. 몰딩을 위한 주조는 200 °C로 만들어 사



(a)



(b)

Figure 5. 대나무섬유와 황마섬유의 인장강도; (a)대나무 섬유의 인장강도 분포, (b) 황마섬유의 인장강도 분포.

용하고 증기에 노출 처리한 대나무 섬유는 처리하지 않는 섬유에 비하여 약 80% 정도의 강도를 보인다.

천연섬유의 일반적인 기계적 물성은 알파-셀룰로스 조성에 의해 크게 좌우되고 섬유강도는 셀룰로스의 부분적인 양과 분율에 의해 영향을 받는다. Figure 5의 (a)와 (b)는 각각 대나무섬유와 황마섬유의 인장강도 분포를 나타내었다. mousou 대나무에서 만들어진 대나무섬유는 목질부를 분리하여 제조되고 대부분 0.1~0.2 mm의 섬유다발을 형성한다. 반면에 황마섬유는 상업용 황마직물에서 얻은 것으로 미네랄 오일을 제거하여 0.03~0.06 mm의 섬유다발을 형성한다. Figure 5에 따르면 대나무섬유의 인장강도는 700에서 1000 MPa로 황마섬유에 비하여 더 높은 분포를 보이고, 대나무섬유 중 5% 이상은 인장강도가 1 GPa 이상이다. 대나무섬유는 유리섬유에 필적할만한 물성이며 천연 유리섬유라 부를 수 있다.

그 외에도 바다 속의 해초로부터 얻어지는 alginate 섬유는 최근 관심을 모으고 있고, 의료분야에서 가장 높은 가능성을 가진 바이오고분자로 상처를 싸매는 붕대로 주요 응용되며 복잡한 구조를 가진 섬유이다(Figure 6). alginate 섬유는 유리섬유 복합재료의 대체가 될만한 보강재로는 물성이나 경제성 등에서 고려되지 않으나 키토산이나 키틴 등의 바이오고분자와 복합하면 의료용으로 활용이 광범위한 바이오복합재료를 제조할 수 있다. alginate 섬유는 액상의 sodium alginate 방사액을 활용해, 습식 방사법으로 몇 개의 회사에서 생산되고 있으며 응고욕에는 보통 염산과 염화칼슘을 사용한다. alginate

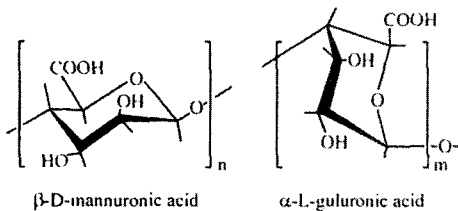


Figure 6. Alginic 산의 구성요소.

Table 3. Calcium-sodium alginate 섬유의 물성

Property	Specification
Denier(dtex)	2~3
Tenacity, standard conditions(cN/tex)	15~22
Loop tenacity(cN/tex)	3~5
Elongation, standard conditions(%)	12~20
Moisture content(%)	15~25
Heavy metal content(ppm)	≤20

섬유는 polymannuronic acid의 탁월한 효능에 의해 의약품뿐만 아니라 섬유, 식품, 제지산업에서 유용하게 사용되고 있다. alginate 섬유는 생분해성과 hemostatic activity와는 차별되는 생체적합성 소재이다.

alginate 섬유는 1) 방사액과 응고욕 내에서의 섬유형성능력이 좋고 2) Ca²⁺/Na⁺이온의 함량을 조절할 수 있으며 3) 섬유구조 조절이 가능하고 4) 장섬유/단섬유를 생산할 수 있고 5) 비교적 간단한 생산 방법이라는 이점을 가지고 있다. sodium alginate 방사액은 20 °C에서 5~150 s ball 점도를 가지며, clogging value인 K_w는 0~100 정도, 최소 20 °C에서 48시간가량의 안정화 과정을 거쳐 3~8 wt% 고분자 용액으로 제조한다. 이러한 alginate의 합성법으로부터 우수한 성능을 가진 섬유를 생산해 낼 수 있다.

alginate 섬유에서 calcium alginate와 sodium alginate의 함량은 최종 섬유의 물성에 큰 영향을 끼친다. calcium 이온의 치환정도가 조절 가능한 alginate 섬유를 제조하는 기술이 중요한데, 예를 들어 calcium 이온의 함량이 3.2%에서 10.2%로 변하고, 치환도는 30%에서 99%로 변하며, WRV(Water Retention Value)는 561%에서 97%로 변한다. calcium 치환도가 30%이상인 alginate 섬유의 물성을 Table 3에 나타냈다. calcium-sodium alginate 섬유는 인체적합성 실험에서 습윤/건조상태 모두 피부에서 10일 이상 알려지 반응을 나타내지 않는다. alginate 섬유는 생체친화적인 물질로서 로프형 붕대, 봉합재, 부직포형 붕대, 다른 물질과 복합형태의 의료재 등으로 사용할 수 있다.

2.2. 동물성 섬유보강재

동물성 섬유로는 우선적으로 양모섬유와 견섬유를 들 수 있으나 유리섬유를 대체할 강화용 소재로는 경제성이나 물성면에서 적합지 않다. 본 고에서는 친환경성 복합재료의 보강재가 될 만한 동물성 섬유로 먼저 조류의 깃털에서 얻어지는 케라틴 단백질 섬유에 대해서 주로 논하고자 하였고, 그 외에 일부 alginate 섬유나 특수한 경우로 키토산 섬유 정도를 소개하기로 한다.

닭이나 오리나 같은 조류의 깃털에서 얻어지는 케라틴섬유는 재생이 가능한 원료이고 다양한 산업에 사용되며 환경적인 면에서도 이용가치가 높다. 미국의 조류 고기 사업에서는 연간 20-40억 파운드의 깃털을 배출하는 것으로 보고되고 있다.

깃털은 주로 깃촉과 섬유로 구성되어 있고, 섬유는 크기별로 깃촉에서 분리된다. 깃털섬유는 종이나 차폐재, 일회용 기저귀, 플라스틱처럼 낮은 가격의 산업 소재로 이용될 가능성이 많으며, 깃털섬유의 잠재적인 시장은 매우 다양하다. 깃털섬유는 자동계반, 문용 패널이나 마모방지용 입힘쇠와 같은 용도의 복합재료 제조에 유리섬유를 대체해 사용될 수 있다. 또 센서나 바이오, 전자소재 분야에서도 깃털섬유의 성장이 주목되고 있으며 특히, 최근에는 깃털섬유의 환경적인 활용성과 낮은 가격이라는 장점에 대하여 관심이 집중되고 있다.

조류의 케라틴 단백질은 섬유상 구조로 네트워크를 형성한다. 섬유상 구조가 얽힌 효과와 기능성 활성기가 존재하므로 케라틴 단백질은 용액에서 중금속을 제거하고 여과하는데 이상적인 재료가 될 수 있다. 조류 케라틴의 잠재적인 이용가치는 그 구조와 조성, 표면적, 표면활성기 등의 특성에 달려있다. 섬유상인 부분에서는 접합된 섬유상 구조들이 아주 복잡하게 네트워크를 이루고 있는 모습이 관찰된다. 케라틴섬유의 길이는 대략 200 μm 정도이며 최대 섬유직경은 25-50 μm 이다. 깃털의 섬유부분은 유기화된 미세구조로서 Figure 6의 (b)에서 보는 것처럼 0.05~0.1 μm 의 기공이 있는 미세 다공성구조이

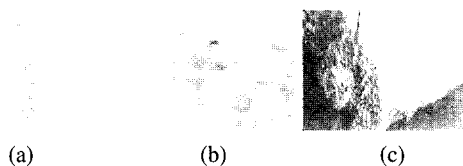


Figure 7. 케라틴 섬유의 구조 (a) 다공성 케라틴섬유의 SEM 이미지 (b) 나노 크기의 기공을 갖는 케라틴섬유의 고배율 분석 (c) 유기적인 구조를 갖는 케라틴 깃촉.

다. 원자현미경 결과를 보면 섬유의 단면은 나노 크기의 범위이고 미세분석에서는 각 섬유가 다수의 미세한 섬유상 가닥으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

깃촉은 Figure 7의 (c)에서 보듯이 딱딱하며 유기적인 구조를 보인다. 그러나 깃촉에서는 단면을 확인했을 때 미세기공이 기대한 것 보다 적은 수준이다. 케라틴 섬유의 표면적은 BET(Brunauer, Emmett, Teller)로 측정할 수 있고, 11 m^2/g 정도의 값이다. FTIR로 확인하면 C-H 결합(3076.065 cm^{-1}), COOH (1653.487 과 1637.178 cm^{-1}), N-H 결합(1540.583 cm^{-1}), C-S 결합(1075.980 과 1073.819 cm^{-1}) 및 S=S 결합(617.715 cm^{-1}) 등이 나타난다.

나노섬유상 구조와 활성기가 존재하므로 케라틴 섬유는 매우 좋은 생흡수성 재료이다. 케라틴섬유의 zeta potential은 pH에 따라 결정되는데, pH 5 이상에서 케라틴 단백질은 음으로 되고, 산성 pH에서는 양으로 하전된다. 케라틴 단백질의 pH에 따른 거동은 다양한 기능성기가 존재하기 때문이다. 케라틴섬유의 아미노산 분해는 시스틴 잔여물(총 아미노산 잔여물의 7-20%)이 많다는 것을 말해주며, 시스틴 잔여물은 분자간 및 분자 내의 disulfide 결합을 형성시키며, 그 결과 기계적인 강도가 증가되고 삼차원으로 가교된 케라틴섬유 네트워크 구조가 형성된다.

깃털 섬유의 폴리펩타이드 사슬은 각 말단 부분에 규칙성이 적은 중앙 나선형 부분이 있다. 두 개의 단백질 사슬간에 수산화 결합이 생기게 되며, 수산화 결합과 disulfide 기능기 및 중공 섬유상 구조는 중금속 여과에 기여할 수 있다.

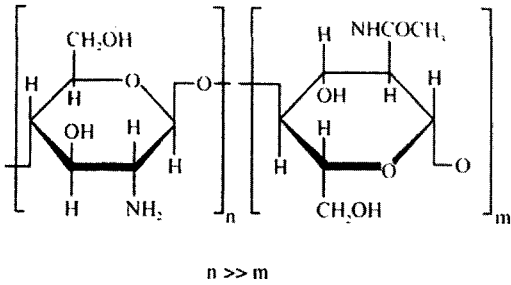


Figure 8. 키토산의 구조.

그 외에 동물성 재생섬유로 게나 새우의 껍질에서 추출되는 키틴이나 키토산도 섬유화가 가능한데 이러한 섬유는 독특한 특성을 가지고 있으므로 바이오 분야에서 많은 응용성을 찾을 수 있다. 그러나 키토산이나 키틴을 일반적인 유리섬유를 대체하는 섬유보강재로서는 경제성이나 물성 및 공정성 면에서 사용이 거의 불가능하다. 다만, 최근의 의료용 소재 개발에 따라 앞서 식물성의 alginate 섬유 등과 같이 복합한 복합재료는 인체에 매우 적합한 의료용 소재로 응용될 수 있다. 키토산은 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose와 2-acetamino-2-deoxy-D-glucopyranose 단위(Figure 8)를 가진 공중합체이다. 글루코사민과 N-acetylglucosamine 모노머와 올리고머가 생분해되는 동안 해리되는 특성 외에도 hyaluronan과 유사하게 이 바이오고분자는 상처를 치료하는 데에도 아주 좋은 재료이다. 키토산과 식물성인 alginate 섬유는 폴란드의 Lodz 화학섬유연구소에서 제조되었으며 파일럿 규모로 방사된다. 인체의 키토산 박테리아의 생물학적 신호는 대부분 리소자임(lysozyme), N-acetyl-D-glucosamine과 같

Table 4. 키토산 섬유의 특성

Property	Specification
Mechanical	
Denier(dtex)	1.5~3.0
Tenacity in standard conditions(cN/tex)	10~15
Tenacity in wet conditions(cN/tex)	3~7
Loop tenacity(cN/tex)	3~7
Elongation in standard conditions(%)	≥ 10
Structural	
Av. molecular weight(Mv), kD	150~300
Polydispersity (Pd)	3.5~6.0
WRV(%)	≥ 150
Crystallinity index(%)	35~50

은 엔자임의 생분해성 활동에 좌우된다.

키토산 섬유는 습식방사법으로 생산되는데, 의료용으로 제조되는 키토산 섬유의 일반적인 방사액은 2~4%의 액상 용매, 1.5~6%의 고분자, 20℃에서 50~300s의 점도를 가지며 clogging value인 Kw는 20℃에서 최소 48시간을 안정시켰을 때, 0~400정도이다. 키토산 섬유 방사액은 사용된 키토산의 유형, 고분자 점도, 산의 종류와 농도 그리고 방사 거동을 개선시키기 위한 부가적인 요소들에 의해 차이가 있다. 의료용 키토산 섬유의 특징은 Table 4에 나타내었다.

키토산 섬유의 제조 방법은 몇 가지 이점이 있는데 1) 섬유의 생활성과 생분해성을 조절하는 것이 가능하고 2) 구조도 조절할 수 있으며, 키토산의 등급에 따라 많은 상업적인 활용이 가능하고 3) 연속적이고 안정한 섬유형태를 얻을 수 있으며 4) 상대적으로 쉬운 기술이다. Table 5와 Table 6에는 리소자임이 존재하는 키토산 섬유가 생분해되는 동안의

Table 5. 생분해성 실험을 위한 키토산 섬유의 특성

Sample	Denier(dtex)	Tenacity(cN/tex)	Elongation(%)	v**(kD)	Crystallinity index(%)	WRV(%)
A	2.55	14.8	15.2	252	48.0	240
B	2.64	10.9	32.0	235	35.3	590

Table 6. 6, 11, 24일 경과 후 키토산 섬유의 생분해

Sample	Lysozyme(μg/cm³)	Mv* (kD)			OAS(μg/cm³)		
		6	11	24	6	11	24
A	100	145	95	75	0.05	0.08	0.15
B	100	102	52	34	0.11	0.17	0.25

Table 7. 다층 부직포의 특성

Parameter	Specification
Specific weight(g/m ²)	
- total	80
- active layer	40
Tenacity of supporting layer(N/cm)	10
Air permeability(l/m ² s)	1200
WRV(%)	400
Bacteriostatic activity	>0

거동 차이가 나타나 있다.

키토산 섬유는 앞서 설명한 방법으로 생산되며 인간 피부에 대한 알러지 시험을 거친다. 키토산 섬유는 1 mm에서 40 mm까지의 크기로 필라멘트나 스테이플 섬유 형태로 생산되며, 단독으로 쓰이거나 다른 섬유나 고분자와 혼섬하여 치료용 붕대로 주로 의료 부문에서 응용될 수 있다. 키토산 장섬유를 포함한 다층 부직포는 웹 적층법으로 제조된다. 부직포 중에서 폴란드의 Lodz 펄프/종이 연구소에서 제휴하여 만든 것은 지지층으로 PP 장섬유를 사용하고, 바이오활성 층을 위해 PP 섬유와 키토산 장섬유(15wt% 이내)의 혼합층으로 구조를 만든다. Table 7에 이러한 다층 부직포의 특성을 나타내었다.

3. 바이오매트릭스(Biomatrix)

친환경성 복합재료 즉, 바이오복합재료에 사용되는 고분자 매트릭스는 현재까지는 폴리프로필렌, 에폭시 수지 등과 같은 일반 비분해성 고분자가 많이 사용되어 왔다. 그러나 농업용과 공업용 및 각종 생활용품 등에 적용되는 합성 플라스틱 폐기물의 폐해가 알려진 이후로 최근에는 복합재료의 환경친화성을 높이기 위하여 생분해성 고분자를 일반 고분자와 섞어 사용하거나 생분해성 고분자를 100% 바이오복합재료의 고분자 매트릭스로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 현재까지 생분해성 고분자는 일반 고분자에 비하여 가격이 4~5배 비싸 주로 의료관련 분야에 많이 사용되어 왔으나, 대량생산에 의한 가격하락과 생분해성 고분자가 가

지는 환경친화적 특성 때문에 바이오복합재료를 비롯한 여러 분야에서 사용량이 증가할 것으로 기대된다.

바이오고분자 매트릭스는 천연섬유 보강재를 집속시키고, 복합체의 형태를 안정화시키며 외부로부터의 하중을 전달해주는 등의 기본적인 매트릭스로의 역할을 수행하면서, 복합재료에 완전한 생분해성을 부여해 준다. 근본적으로 폐기 가능한 생분해성 매트릭스 물질에 대해서는 다음 사항들이 요구된다.

- 1) 완전히 생분해되는 재료
- 2) 폐기에 따른 역효과가 없으며, 독성이 없고, 물과 토양에 의한 여과에 문제가 없는 재료
- 3) 발효단계에서 분해되는 재료
- 4) 실험실 규모에서 파일럿 규모의 폐기 시설로 조절 가능한 재료

현재까지 연구된 바이오복합재료의 매트릭스로 사용이 가능한 천연 및 합성 생분해성 수지를 Table 8에 정리하였다[8]. 바이오복합재료에 적용되는 바이오고분자 매트릭스를 분류하는 방법은 여러 가지가 있다. 열적거동에 따라 열가소성과 열경화성 수지로 분류할 수 있으며, 성분에 따라 혹은 화학구조에 따라 분류할 수도 있다. 또한 어떻게 만들어지는가에 따라 생합성(biosynthetic)형, 반생합성(semi-biosynthetic)형, 화학합성(chemosynthetic)형으로 분류할 수도 있다. 여기에서는 합성경로에 따라 분류하여 설명하기로 한다. 생합성형 고분자는 자연계에서 쉽게 생분해되며, 반생합성형과 화학합성형도 생합성형과 유사한 화학구조를 가지면 생분해가 가능하다. 따라서 생분해능은 소재의 기원이 어디인가 보다는 화학구조와 분해환경에 의존한다고 할 수 있다.

먼저, 전분이나 셀룰로스와 같은 생합성형 고분자는 열가소성 수지형태로 복합재료의 매트릭스로 적용하기 위해서는 공정에 적합하도록 물리적 혹은 화학적으로 개질하여야 한다. 예를 들면, 전분의 경

Table 8. 생분해성 고분자의 종류와 제조 회사

Material class	Manufacturer	Product name
Cellulose acetate	Mazucchelli	BIOCETA [®]
	Planet Polymer	EnviroPlastic [®] -Z
Copolyester	BASF	Eastman
	Ecoflex	Easter Bio [™]
Polycaprolactone(PCL)	Birmingham Polymers	Poly(ε-caprolactone)
	Planet Polymer	Enviroplastic [®] -C
	Solvay	CAPA [®]
	Union Carbide	TONE [®]
Poly(ester amide)	Bayer	BAK1095
		BAK2195
PET-modified	DuPont	Biomax [®]
Polyglycolide(PGA)	Alkermes	Medisorb [®]
	Birmingham Polymers	Poly(glycolide)
	Boehringer Ingelheim	Resomer [®]
	PURAC	PURASORB [®] PG
Polyhydroxyalkanoates(PHA)	Metabolix	PHA
	Biomer	Biomer [™]
	Monsanto	Biopol [®]
		Medisorb [®]
Poly(lactic acid)(PLA)	Alkermes	Poly(L-lactide)&Poly(DL-lactide)
	Birmingham Polymers	Resomer [®]
	Boehringer Ingelheim	EcoPLA [®]
	Cargill Dow Polymers	Heplon [™]
	Chronopol	Poly(L-lactide)
	Hygail	PLA
	Neste	PURASORB [®] PL/PD/PDL
	PURAC	Hydrolene [®]
		Aqua-NOVON [®]
		Aquadro [™]
Poly(vinyl alcohol)(PVOH)	Idroplast	Vinex [™]
	Novon	Paragon [™]
	Planet Polymer	Envar [™]
	Texas Polymer	Bioplast [®] , Bioflex [®] , Biopur [®]
Starch & starch blends	AVEBE	Sconacell [®]
	Bioplastic(Michigan)	Starch-based composite
	BIOTEC	Polytriticum [™] 2000
	Buna Sow Leuna	Mater-Bi [™]
	Earth Shell	Poly-NOVON [®]
	Midwest Grain	ST1, ST2, ST3
	Novamont	Medisorb [®]
	Novon	Biocomposite material
	Starch Tech	Poly(DL-lactide-co-caprolactone) & Poly(DL-lactide-co-glycolide)
		Pesomer [®]
Other blends	Alkermes	EnviroPlastic [®] -U
	Bio Plastic(Colorado)	PURASORB [®] PLG,
	Birmingham Polymers	PURASORB [®] PDLG
	Boehringer	
Planet Polymer		
PURAC		

우 글리세린이나 물과 같은 가소제를 사용하거나 물성을 높이기 위하여 공중합체를 첨가하기도 한다 (Table 8의 Mater-BI). 또한 전분이나 셀룰로스가 가지고 있는 히드록시기를 에스터화시킴으로써 기본 구조는 유지하면서 열가소성을 부여할 수도 있다 (Table 8의 Sconacell A, BIOCETA). 그러나 이러한 개질에 의하여 모체 고분자의 화학적, 물리적, 기계적, 열적 성질의 일부가 변화하기도 하고 생분해 능도 저하되는 경향이 있다. 특히, 히드록시기의 에스터화는 셀룰로스의 주사슬 구조를 유지하면서 셀룰로스계 고분자에 열가소성을 부여하는 유용한 방법 중의 하나이다. 생합성법의 하나인 생물공학 적 합성법(biotechnological synthesis)은 주로 발효 공정(fermentation)을 이용하는데[3], 미생물에 의해 에너지 저장물질로 생성되는 poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)와 그 공중합체는 "biopol"(Table 8 참조)이라는 상품명으로 알려진 바이오복합재료의 중요한 매트릭스 중의 하나이다. Table 9에 제시된 바와 같이 PHB는 미생물 폴리에스터 중에서 가장 대표적인 것으로 폴리프로필렌과 같은 기존의 범용 합성 고분자의 물성(인장강도, 탄성률 등)에 필적할 만한 우수한 역학적 성질을 가지고 있다.

또한, PHB를 비롯한 미생물 폴리에스터를 응용 하는데 있어서 단백질이나 다당류와 같은 다른 천연 섬유고분자와 차별화되는 중요한 사실은 천연고분자 중에서 용점(약 180 °C)을 가지는 유일한 열가소성 재료이기 때문에 개질하지 않고도 용융가공이 가능하다는 것이다. 따라서, 최근에 PHB계 고분

자를 매트릭스로 적용하려는 바이오복합재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[9].

자연에서 전분 등으로부터 얻어지는 젖산(lactic acid)과 같은 단량체나 이들의 고리 이량체를 화학적으로 중합하여 생분해성 고분자를 제조할 수 있다. 이는 반생합성형의 경우에 해당하며 poly(glycolic acid)(PGA)나 poly(lactic acid)(PLA) 혹은 이들의 공중합체가 여기에 속한다. 이들은 의약품 관련 생분해성 고분자로 널리 사용되고 있으며, 역학적 성질 및 성형가공이 비교적 용이하기 때문에 바이오복합재료의 매트릭스로서도 상당한 잠재력을 가지고 있다[8-10]. 특히, PLA는 미국의 Cargill-Dow사에서 대량생산에 성공하여 조만간 1-2 \$/kg 정도의 가격 수준으로 공급이 가능해 질 것으로 전망되며, 따라서 PLA를 매트릭스로 한 바이오복합재료의 응용연구가 더욱 활발해 질 것으로 생각된다.

그 밖에 원료인 단량체나 합성방법이 모두 화학적으로 이루어지는 경우는 화학합성형에 속하며 poly(ϵ -caprolactone)(PCL)이나 poly(butylene succinate) (PBS) 등이 여기에 속한다.

이러한 생분해성 고분자를 바이오복합재료에 적합한 매트릭스로 활용하기 위해서는 여러 가지 고려하여야 하며, 요구조건에 적절한 재료의 선택이 무엇보다 중요하다. 고성능의 구조재료를 제조하기 위한 적합한 매트릭스 시스템을 선정하는 기준은 사용온도, 역학적 성질, 제조기술 등을 들 수 있다. 또한 공정상 요구되는 중요한 성질로는 낮은 점도와 보강재에 대한 함침성이 있다. 더불어 절단신도가 천연섬유 보강재에 상응하여야 하고, 천연섬유 보강재에 대한 우수한 점착성을 가져야 한다. 일반적으로 생분해성 고분자 소재는 바이오복합재료의 매트릭스로서 앞서의 여러 조건들을 충분히 만족시키는 경우는 드물다. 특히, 절단신도가 다소 높고 유연학적 거동이 바이오복합재료에 적용하기에는 제약이 있다. 현재까지 검토된 열가소성 바이오고분자 매트릭스 중에서 PGA, 개질 전분 [Sconacell A(BSL), Mater-Bi(Novamont)], PHB계

Table 9. PHB와 범용 고분자와의 물성 비교

물 성	PHB	PP	PET	Nylon-6,6
용점(°C)	180	176	267	265
유리전이온도(°C)	5	-10	69	50
결정화도(%)	60~80	50~70	30~50	40~60
밀도(g/cm ³)	1.250	0.905	1.385	1.14
흡수율(%)	0.2	0	0.4	4.5
탄성률(GPa)	3.5	1.7	2.9	2.8
인장강도(MPa)	40	38	70	83
파괴신도(%)	6	40	100	60

[Biopol(Zeneca)], HPCL II 등이 가공조건에서의 접도를 고려할 때 바이오복합재료의 매트릭스로 적합하다고 알려져 있다. 이들을 사용하여 제조된 바이오복합재료는 기존의 유리섬유강화 복합재료를 대체할 것으로 주목을 받고 있으며, 꾸준히 산업화에 접근해 오고 있다. 또한 생분해성은 복합재료의 폐기시 중요한 환경친화적 요소이지만, 이들 매트릭스를 적절히 개질시킴으로써 생분해성의 조절 및 응용범위를 확대하는 것이 필요하다.

4. 친환경성 복합재료의 특성 향상을 위한 천연섬유 표면개질

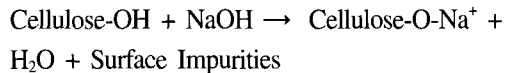
4.1. 천연섬유의 표면개질

섬유와 매트릭스 사이의 강한 계면결합은 복합재료의 높은 기계적 특성을 얻는데 매우 중요하다. 고분자복합재료에 가장 우수한 물성을 제공해주는 섬유-매트릭스 접착의 최적 수준이 있다. 천연섬유의 주요 단점은 섬유의 친수성 때문에 소수성인 고분자 매트릭스와 상용성이 낮다는 것이다. 천연섬유의 친수성은 바이오복합재료의 수분 흡수를 초래하며 이는 나아가 응용 분야의 확대를 제한 한다. 천연섬유 표면에 존재하는 왁스 성분은 섬유가 고분자수지와 결합하는데 불리하게 작용하며 표면 젖음성(wettability)도 저하시킨다. 특히, 수분과 히드록실 그룹의 존재는 천연섬유와 대부분의 고분자수지가 접착할 수 있는 능력을 감소시키며, 아울러 바이오복합재료의 치수안정성 및 기계적 특성을 저하시킨다[3].

셀룰로스 함량이 높은 천연섬유는 결정 부분의 함량도 높다. 이들 결정 영역은 강한 분자내 수소결합에 의해 서로 결합되어 있는 셀룰로스 블록의 집합체라고 여길 수 있다. 수 많은 셀(cell)로 이루어져 있는 셀룰로스의 셀 벽이 팽윤되거나 내부 셀룰로스가 제거되지 않으면 바이오복합재료 성형 과정 동안 매트릭스 수지는 천연섬유 내부로 침투해 들어갈 수 없다. 그러므로 천연섬유에는 여러 가지 처리에 의한 표면개질이 필요하다. 셀룰로스의 결정구조

는 히드록실 구조를 화학적 관능성을 지니는 물질로 치환시킴으로써 붕괴될 수 있다. 이와 같은 해결정화(decrystallization) 과정은 치환 그룹들이 가소제와 같은 역할을 하기 때문에 셀룰로스의 열가소성(plasticity)을 향상시키는데 기여한다. 천연섬유의 열가소화에 대한 연구는 많은 관심과 함께 진행되어 왔으며, 이는 여러 방법에 의한 섬유표면의 개질 과정을 거쳐 이루어질 수 있다[3]. 그동안 여러 연구 결과로부터 탈왁스화(dewaxing), 알칼리 처리(alkali treatment), 그라프트 공중합(graft copolymerization), 에테르화 반응(esterification), 아세틸화 반응(acetylation), 표백(bleaching), 또는 여러 가지 결합제(coupling agent)의 사이징 처리 등의 화학적 개질 방법[4-9]이나 플라즈마 또는 전자빔 처리 같은 물리적 개질 방법[10-12]을 통하여 바이오복합재료의 섬유-매트릭스 사이의 계면결합력 향상과 함께 기계적 물성의 향상이 보고되어 왔다. 따라서 몇몇 주요 방법에 의한 섬유표면의 개질에 대하여 간단히 기술하고자 한다.

알칼리 처리: 적절한 알칼리 처리는 매우 효과적인 천연섬유 개질 방법이며 소요되는 비용도 매우 저렴하다. 천연섬유(cellulose-OH)와 산화나트륨(NaOH)의 반응은 다음과 같이 일어날 수 있다.



이러한 방법에 의한 처리는 천연섬유 셀 벽의 외부표면을 덮고 있는 리그닌(lignin), 왁스 및 오일 성분들의 일부를 제거하며, 원래의 셀룰로스 섬유구조를 해중합(depolymerization) 시키고 짧은 길이의 crystallite들로 변화시킨다. 알칼리 처리 동안 헤미셀룰로스(hemicellulose)가 제거됨과 동시에 피브릴 간의 영역은 밀도가 떨어지고 강직도도 낮아진다. 또한, 무정형 3차원 구조의 리그닌이 제거되면서 결정화도가 높아지고 셀룰로스 분자사슬들의 packing이 더 잘 이루어진다. NaOH의 처리는 섬유 내 분자배향성도 증가시킬 수 있다. 예를 들면, 천연섬유

Table 10. A comparison of tensile and flexural properties of a number of natural fiber-reinforced polymer matrix composites

Composites	T.S.(MPa)	T.M.(GPa)	F.S.(MPa)	F.M.(GPa)	Remarks
Silk/PBS	~42	~1.6	~119	~3.9	30wt%, chopped fiber
	~48	~1.9	~150	~5.1	40wt%, chopped fiber
	~50	~2.3	~155	~6.0	50wt%, chopped fiber
Jute/Starch	42~61	-	38~72	-	50wt%, ST fabric form
Jute/PEA	32~35	-	38~47	-	30wt%, ST fabric form
Coir/PEA	29~38	-	55~88	-	50wt%, ST mat form
Sisal/PEA	48~74	-	79~90	-	50wt%, ST mat form
Henequen/PP	-	-	~62	~3.2	30wt%, ST chopped
Kenaf/PP	~28	~6.8	~28	~2.3	40wt%, loose long fiber
Coir/PP	~10	~1.2	~27	~0.5	40wt%, loose long fiber
Sisal/PP	~33	~5.2	~25	~1.7	40wt%, loose long fiber
Hemp/PP	~52	~6.6	~54	~4.9	40wt%, loose long fiber
Jute/PP	~27	~3.5	~34	~2.7	40wt%, mat form
Flax/PP	~29	~5.0	-	-	30wt%, long fiber
Flax/PLA	~53	~8.3	-	-	30wt%, long fiber
Henequen/CA	-	-	55~65	4~5	30wt%, chopped fiber
Glass/PP	32~89	~6.2	~60	~4.4	30wt%, mat form

Note: T.S.: Tensile Strength, T.M.: Tensile Modulus, F.S.: Flexural Strength, F.M.: Flexural Modulus, PEA: Polyester amide, PP: Polypropylene, PLA: Poly(lactic acid), CA: Cellulose Acetate. Remarks indicate the fiber content and the reinforcement type. The symbol '~' designates the approximate value of the property. The symbol '-' indicates 'no available information. ST designates the surface treatment that may influence the properties of the corresponding composite.

의 탄성률은 분자배향성 증가에 따라 증가한다. 천연섬유 복합재료의 성능에 미치는 알칼리 처리의 영향은 여러 연구자에 의하여 보고되어 왔다[4-6,13]. 섬유표면의 거칠기(roughness)의 증가와 피브릴의 형성은 기계적 결합(mechanical interlocking)의 가능성을 증가시켜 섬유-매트릭스 결합을 향상시킨다. NaOH 용액농도, 처리시간, 처리온도 등의 인자는 결합력 향상을 위한 섬유개질의 효율을 극대화시키는데 매우 중요한 역할을 한다. 너무 높은 농도는 셀룰로스 자체를 해중합시키고 섬유에 존재하는 리그닌을 과잉으로 제거시켜 오히려 섬유의 강도를 저하시킬 수도 있다.

에테르화 반응(Etherification): 천연섬유의 시아노에틸화 반응(cyanoethylation)은 가소화를 위한 에테르화 반응의 대표적인 예 중 하나이다. 아크릴로니트릴은 에테르화 반응제로 사용된다[6,14-15]. 그리고 그 반응은 염기성 조건 하에서 일어난다. 셀룰로스

물질은 40 °C에서 팽윤제와 촉매로서 NaSCN으로 포화된 4% NaOH 수용액을 사용하여 아크릴로니트릴과 반응된다. 히드록실 그룹과 benzyl chloride와의 반응은 에테르화된 천연섬유를 제공하여 준다.

아세틸화 반응(Acetylation): 천연섬유의 아세틸화 반응은 셀룰로스 섬유에 가소화를 제공하기 위하여 행하는 가장 잘 알려진 에스테르화 반응이다. 아세틸화 처리는 오래 전부터 직물 제품에 널리 적용하여 왔으나, 천연섬유강화 바이오복합재료에서의 중요성은 최근에 많은 관심을 받아 왔다[16,17]. 아세틸화 반응은 산촉매가 있거나 없는 상태에서 행하여질 수 있다. 한 예로 maleic anhydride 같은 dicarboxylic acid anhydride는 천연섬유에 존재하는 히드록실 그룹과 반응하여 가소화된 천연섬유로 개질시킬 수 있다. 아세틸화 반응에는 acetic anhydride가 acetic acid보다 선호된다. 그 이유는 acetic acid

는 셀룰로스와 충분히 반응하지 않기 때문이다. Acetic anhydride가 셀룰로스에 우수한 팽윤제 역할을 하지 않기 때문에 반응을 가속화시키기 위하여 셀룰로스 섬유를 먼저 acetic acid에 침지시킨 후 acetic anhydride로 처리한다. 아세틸화는 천연섬유의 흡수성을 크게 감소시켜 바이오복합재료의 치수안정성을 향상시킨다.

Maleated polypropylene 처리: Maleated polypropylene 또는 maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP)은 천연섬유강화 폴리프로필렌 복합재료의 결합제 또는 상용화제로 널리 사용되어 왔다[18]. 셀룰로스 섬유를 MAPP로 처리하면 계면에서 공유 결합이 형성되고, 섬유의 표면에너지는 커지며, 젖음성이 향상되어 계면접착력이 더욱 증가된다. MAPP의 최적농도는 바이오복합재료 시스템에 따라 최상의 섬유-매트릭스 계면접착력을 얻기 위하여 서로 달리 적용될 수 있다. MAPP는 현재 epolene, polybond 및 hostaprime 같은 상품명으로 시판되고 있으며 약 0.1-4 wt% 범위에서 사용된다.

MAPP의 분자량은 제조과정 과정에서 사용된 산함량에 따라 다르며, 분자량의 변화는 MAPP와 벌크 매트릭스와의 상용성과 계면상(interphase)에서의 확산에 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 따라서 분자량과 산함량은 MAPP로 처리된 바이오복합재료의 계면에서의 화학조성과 특성 변화에 중요한 역할을 한다. 만약 MAPP 분자량이 너무 높으면 MAPP는 PP 분자들과 entangle 된다. 그러면 MAPP에 있는 극성 그룹들이 섬유 표면에 있는 히드록실 그룹을 찾아 결합을 형성하는데 더욱 어렵게 된다. 사실 바이오복합재료에서 MAPP 결합제의 자세한 메커니즘이나 계면상에서의 화학은 아직 잘 알려져 있지 않다.

플라즈마(Plasma) 처리: 화학적 방법에 의한 적절한 천연섬유의 표면개질이 바이오복합재료의 계면 특성을 효과적으로 향상시킨다는 것은 널리 알려져 있다. 그러나 경우에 따라서는 처리비용이 비싸거나 처리후 화학물질의 제거 등의 문제점 때문

에 플라즈마 같은 물리적인 처리가 종종 이용되기도 한다. 플라즈마 처리는 천연섬유에 화학구조 및 표면특성을 변화시켜 친수성인 천연섬유에 소수성을 부여하여 고분자수지와와의 계면접착성을 향상시키는데 기여한다[10,11]. 더구나 플라즈마 처리는 청결한 조건에서 행하는 건식 방법이며 환경문제가 수반되지 않는다는 장점이 있는 공정이다. 이 방법은 사용하는 기체의 종류와 특성, RF power 같은 실험 제어조건 등에 의존하며 표면에 소수성을 갖는 화학관능기가 도입될 수 있고, 가교반응을 야기시킬 수도 있다. 또한 표면에너지의 증가 또는 감소를 초래하기도 하며, 섬유표면에 반응성 자유라디칼 및 화학그룹을 생성하기도 한다.

전자빔 조사(Electron beam irradiation): 가속화된 전자로부터 발생하는 ionizing radiation을 이용하는 전자빔 조사에 의한 천연섬유 표면개질 방법은 플라즈마와 유사하게 청결하고 환경친화적인 건식 공정이다. 또한, 상온에서 사용이 가능하며 처리공정 속도도 빠르다. 섬유표면에 조사된 전자들은 자유라디칼 같이 반응성이 있는 화학그룹들을 생성하여 섬유와 매트릭스 수지의 계면접착력 향상에 기여한다[12,19]. 또한, 섬유표면에 존재하는 불순물을 제거하고 매트릭스수지와 수소결합 형성에 기여할 수 있는 유기관능기를 제공하여 주기도 한다. 전자빔의 세기는 사용하는 beam power와 에너지(MeV)에 의해 결정되며 표면개질 대상소재나 목적에 맞게 강도를 조절하는 것이 필요하다. 천연섬유의 경우 상대적으로 낮은 에너지 전자빔이 바람직하며 높은 에너지는 천연섬유의 내부구조를 변화시킬 수 있으며, 지나치게 높은 강도의 전자빔은 천연섬유를 구성하고 있는 분자사슬의 절단과 함께 섬유표면의 파괴를 초래할 수 있다. 따라서 바이오복합재료에서 효율적인 섬유-매트릭스 계면특성 향상을 위해서는 최적의 빔조사 조건을 사용하는 것이 바람직하다.

4.2. 섬유표면개질에 의한 친환경성 복합재료의 특

성 향 상

일반적으로 섬유강화 고분자복합재료의 최종 물성과 성능을 결정하는 가장 중요한 인자 중 하나는 섬유-매트릭스 계면 특성이다. 앞에서 언급한 바와 같이 친수성인 리그노셀룰로스(lignocellulose)의 천연섬유 표면과 고분자 매트릭스수지 사이의 접착 상태가 우수할 때 바이오복합재료의 최적 성능을 얻기에 바람직하다. 사용할 천연섬유에 가장 적절한 표면개질 방법을 통하여 섬유-매트릭스 계면특성을 향상시키고 나아가 여러 가지 기계적, 열적 특성의 증가를 도모할 수 있다.

바이오복합재료는 이를 구성하고 있는 고분자 매트릭스수지의 종류에 따라 크게 두 가지로 나뉜다 [20]. 물론 보강섬유는 생분해가 가능한 천연섬유 또는 바이오섬유를 사용한다. 한 종류는 폴리프로필렌, PVC 등의 열가소성 수지 또는 에폭시, 불포화폴리에스터, 비닐에스터, 페놀수지 등의 열경화성 수지로 이루어진 것이다. 이 소재는 생분해 능력이 없는 수지로 이루어졌으나 천연섬유에 의한 부분적인 생분해가 가능하다. 이들은 최근 자동차부품 제조 산업 및 2차 구조용 소재로서 상업화가 진행되면서 가장 널리 적용되고 있는 바이오복합재료 분야이다. 다른 한 종류는 poly(lactic acid), poly(hydroxybutyrate), starch 플라스틱, soybean 플라스틱, poly(butylene succinate), polyester amide 등과 같이 생분해능을 지닌 고분자 소재로 이루어진 바이오복합재료로서 사용후 폐기시 완전 생분해가 가능하다. 이러한 바이오복합재료는 현재 일부 응용되고 있으나 대부분은 여러 선진국의 대학, 연구소 및 산업체에서 다양한 제조 방법, 물성, 성능, 가격 등을 조율하고 최적화 하기 위한 연구/개발에 힘쓰고 있으며 향후 발전 가능성과 응용잠재력이 큰 소재 분야이다.

또한 바이오복합재료의 물성과 성능을 보다 향상시키기 위하여 두 종류 이상의 천연섬유를 사용하거나 천연섬유와 합성섬유를 조합하여 보강섬유로 사용하는 hybrid biocomposite 시스템도 등장하고

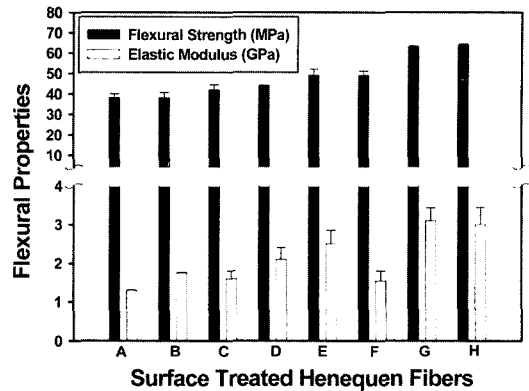


Figure 9. Influence of surface modifications on performance of short henequen fiber-powder PP biocomposites. A: Polypropylene (PP), B: Raw henequen/PP, C: Dewaxed henequen/PP, D: Cyanoethylated henequen/PP, E: Acrylonitrile-g-henequen/PP, F: 5% Alkali-treated henequen/PP, G: MAPP-treated henequen/PP, H: MAPP-treated henequen/PP. The henequen contents were 30wt% in B to G and 50% in H. A 0.5% MAPP was treated by soaking for 10 min.

있다.

Figure 9는 일정 길이를 갖는 단섬유 형태의 헤네킨(henequen) 섬유와 폴리프로필렌(PP)으로 이루어진 바이오복합재료의 기계적 특성에 미치는 각종 천연섬유 표면개질의 영향을 조사한 결과이다[3]. 이 복합재료는 환경친화적이고 VOC(volatile organic compound) 발생 및 보이드 문제가 없는 분말합침 성형법으로 제조된 것이다. 용설란(사이잘: sisal) 같은 선인장 잎으로부터 얻어지는 헤네킨(Agave fourcroydes) 섬유는 이전에 언급한 여러 방법으로 표면개질된 것을 사용하였다. Figure 9에서 보는 바와 같이 바이오복합재료의 기계적 특성은 표면개질 방법에 따라 차이가 있으며, 적절한 조건에서의 개질 방법에 의한 특성 향상을 기대할 수 있다. 5% 정도의 낮은 농도에서 약 27시간 동안의 알칼리 처리는 천연섬유 bundle을 더 세밀한 피브릴로 쪼개어주는 fibrillation을 야기시켜 섬유-매트릭스 계면 접착력을 증가시키는 것으로 조사되었다. 또한 섬유표면에 존재하는 천연 또는 인공적인 불순물이나

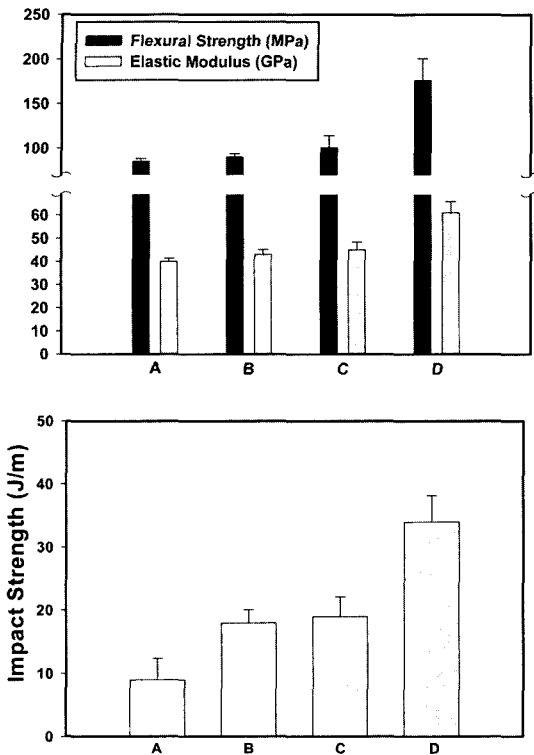


Figure 10. (Top) Specific flexural properties of kenaf/UPE biocomposites, A: Water washed kenaf/UPE, B: Alkali-treated kenaf/UPE, C: UPE/MEKP-treated kenaf/UPE, D: Glass/UPE. (Bottom) Comparison of notched Izod impact strengths, A: UPE control, B: UPE+oil, C: Water washed kenaf/UPE, D: Water washed kenaf/UPE+oil.

약한 경계층을 제거하고 표면의 거칠기를 증가시켜 접착력 향상에 기여하였을 것으로 여겨진다. 특히, MAPP에 의한 표면처리는 헤티킨/PP 바이오복합재료의 굴곡강도와 탄성률을 가장 두드러지게 향상시켰음을 알 수 있다. 이러한 기계적 특성의 증가는 표면개질된 천연섬유를 사용한 바이오복합재료에서의 계면전단강도(IFSS: Interfacial shear strength)의 증가에 기인한다. 다른 개질 방법의 적용은 PP 자체나 표면처리를 전혀 하지 않은 PP 복합재료의 굴곡특성을 다소 향상시키는 것으로 확인되었다.

Figure 10은 천연섬유인 케나프(kenaf)로 보강된 불포화폴리에스터(UPE) 바이오복합재료의 굴곡특

성과 충격특성에 미치는 표면개질의 영향을 보여준다. 먼저 바이오복합재료의 굴곡강도와 탄성률 모두 표면개질된 케나프섬유의 사용으로 증가하였다. 수지 자체 보다 약 20%, 세척된 섬유로 보강된 것 보다는 약 10% 정도 굴곡강도가 향상되었고, 탄성률은 각각 175%와 20%가 증가하였음이 보고되었다[21]. 또한 굴곡특성의 경우와 같이 충격강도도 UPE 수지로 표면처리된 케나프섬유를 사용하여 제조한 복합재료가 가장 높은 값을 나타내었다. 복합재료의 파단인성(fracture toughness)은 그 소재의 층간전단 및 계면전단 강도와 밀접한 관계가 있으므로 바이오복합재료에서 충격강도의 변화로부터 계면특성의 변화를 이해할 수 있다. 또한 UPE로 표면처리된 케나프 섬유 강화 바이오복합재료의 저장탄성률도 가장 높은 값을 보여주었으며, 40 °C에서 저장탄성률은 약 175% 향상되었고, 100 °C에서는 UPE 수지보다 27배 가량 높은 저장탄성률을 나타내었다. 이러한 특성의 향상은 모두 UPE 수지 사이징에 의해서 섬유의 거칠은 표면에 존재하는 자유공간을 코팅수지로 채워 동일계 UPE 매트릭스 수지와와의 섬유-수지 계면에서의 접착영역 및 접착력을 향상시켜 수지가 섬유 내부로 잘 침투하고 확산하여 더 좋은 wet-out 환경을 제공하여 주었기 때문인 것으로 해석되었다.

5. 친환경성 복합재료의 기계적 특성 비교

Figure 11은 Drzal 그룹[22]에 의해 소개된 유리 섬유와 여러 가지 천연섬유의 인장특성을 비교한 것이다. 일반적으로 천연섬유의 인장강도는 상업용 E-glass 섬유에 비해 떨어진다. 그러나 약 1.2-1.5 g/cm³인 천연섬유보다 밀도가 훨씬 높은 유리섬유(2.54 g/cm³)에 대하여 밀도로 나눈 비강도(specific strength)를 고려할 때, 천연섬유는 유리섬유와 견줄 만 하며 천연섬유의 비탄성률은 유리섬유와 비슷하거나 오히려 더 높은 경우도 있다. 이러한 천연섬유의 비기계적 특성은 바로 바이오복합재료의 기계

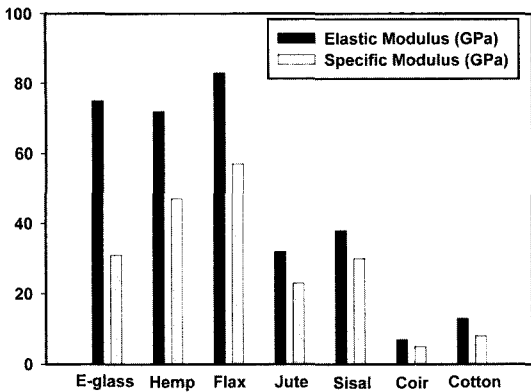


Figure 11. A comparison of elastic moduli and specific elastic moduli of E-glass and various natural fibers.

적 특성에 직접적인 영향을 준다. 그러나 천연섬유는 약 250 °C 부근에서 분해되므로 바이오복합재료 제조 및 성형은 통상적으로 사용되는 매트릭스 수지의 열적 거동에 따라 약 120-200 °C 영역에서 수행되는 것이 바람직하다.

섬유강화 고분자복합재료 및 바이오복합재료에서 인장 및 굴곡 특성과 같은 기계적 특성은 복합재료를 구성하고 있는 구성소재와 공정조건 같은 실험적 인자에 크게 의존한다. 그 중 보강섬유와 수지의 특성, 섬유함량, 섬유길이, 섬유배향 및 성형방법과 조건 등은 절대적으로 중요하다. 아울러, 천연섬유를 사용하는 바이오복합재료는 서로 다른 화학조성과 섬유 내부구조를 지닌 섬유의 근원에도 중요한 영향을 받는다. 일반적으로 천연섬유는 각 필라멘트의 길이에 따라 섬유직경도 서로 다르므로 바이오복합재료의 특성을 직접적으로 비교한다는 것은 간단치 않고 까다롭다. 그 이유는 그 재료의 구성소재, 가공방법 및 성형방법이 종종 서로 일치하지 않을 수 있기 때문이다. 그러나 동일한 섬유함량에서 제조된 바이오복합재료의 물성에 대한 간접적인 비교는 그들의 성능과 응용 잠재성을 이해하고 예측하는데 매우 유용한 정보를 제공하여 준다.

Table 10은 각종 식물성 및 동물성 천연섬유와 여러 생분해 및 비생분해성 고분자 매트릭스로 이루어진 다양한 바이오복합재료에 대한 기계적 특성을 상호 비교한 표이다. 마지막 두 행에는 각 소재의 물성에 미치는 천연섬유 함량과 보강섬유의 형태, 표면개질 상태 그리고 관련 참고문헌을 소개하였다. 앞에서 언급한 기계적 물성에 영향을 미치는 여러 가지 주요 인자의 차이에 따라 인장 및 굴곡 특성은 서로 다르다는 것을 알 수 있다. 특히, 인장과 굴곡강도는 천연섬유 종류와 매트릭스 수지의 선택 및 함량에 크게 의존 하는 반면 인장탄성률 및 굴곡탄성률은 보강 천연섬유의 함량과 배향은 물론 직조형태(unidirectional, woven, nonwoven 및 3-directional 등)에 크게 영향을 받는다고 할 수 있다. 흥미로운 사실은 현재 연구/개발 중에 있는 대부분의 바이오복합재료가 식물성 천연섬유에 근거를 둔 것에 비하여 최근에 소개된[23,24] 동물성 천연섬유인 누에고치로부터 얻어지는 견섬유를 초평하여 단섬유 형태로 보강한 바이오복합재료의 기계적 특성이 표에 소개된 다른 바이오복합재료와 비교할 때 성능과 제조 측면에서 비교할 만한 장점을 지니고 있어 향후 응용잠재성이 기대된다는 것이다. 아울러, 저장탄성률 같은 동역학적 열특성이나 열팽창계수의 감소로 인한 열기계적 안정성 향상 등도 실크섬유의 사용을 통하여 얻어질 수 있다는 결과를 보고한 바 있다[25,26].

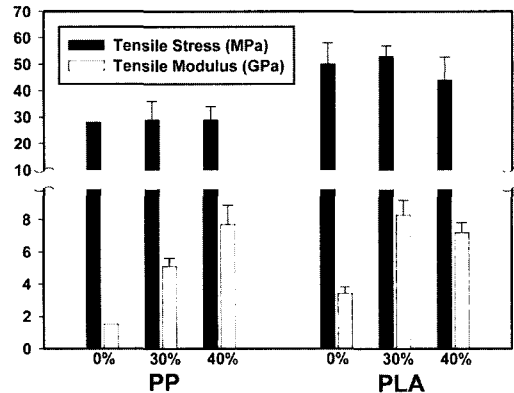


Figure 12. Tensile stresses and tensile moduli of flax/PLA biocomposites compared with flax/PP counterparts.

Table 10은 각종 식물성 및 동물성 천연섬유와 여러 생분해 및 비생분해성 고분자 매트릭스로 이루어진 다양한 바이오복합재료에 대한 기계적 특성을 상호 비교한 표이다. 마지막 두 행에는 각 소재의 물성에 미치는 천연섬유 함량과 보강섬유의 형태, 표면개질 상태 그리고 관련 참고문헌을 소개하였다. 앞에서 언급한 기계적 물성에 영향을 미치는 여러 가지 주요 인자의 차이에 따라 인장 및 굴곡 특성은 서로 다르다는 것을 알 수 있다. 특히, 인장과 굴곡강도는 천연섬유 종류와 매트릭스 수지의 선택 및 함량에 크게 의존 하는 반면 인장탄성률 및 굴곡탄성률은 보강 천연섬유의 함량과 배향은 물론 직조형태(unidirectional, woven, nonwoven 및 3-directional 등)에 크게 영향을 받는다고 할 수 있다. 흥미로운 사실은 현재 연구/개발 중에 있는 대부분의 바이오복합재료가 식물성 천연섬유에 근거를 둔 것에 비하여 최근에 소개된[23,24] 동물성 천연섬유인 누에고치로부터 얻어지는 견섬유를 초평하여 단섬유 형태로 보강한 바이오복합재료의 기계적 특성이 표에 소개된 다른 바이오복합재료와 비교할 때 성능과 제조 측면에서 비교할 만한 장점을 지니고 있어 향후 응용잠재성이 기대된다는 것이다. 아울러, 저장탄성률 같은 동역학적 열특성이나 열팽창계수의 감소로 인한 열기계적 안정성 향상 등도 실크섬유의 사용을 통하여 얻어질 수 있다는 결과를 보고한 바 있다[25,26].

Figure 12는 바이오복합재료를 위한 생분해성 매트릭스 수지로 최근 응용 가능성이 커지고 있는 poly(lactic acid)(PLA)와 기존의 범용 폴리프로필렌(PP) 수지와 식물성 천연섬유인 아마(flax)를 표면 처리 하지 않고 사용하여 제조된 바이오복합재료의 인장응력과 탄성률을 보여주는 결과이다[25]. 순수한 PLA가 PP보다 상대적으로 더 우수한 인장특성을 갖는 것으로 조사되었다. 두 고분자수지 경우 모두 아마섬유의 사용은 인장강도를 크게 향상시키지 못하였으나 이는 섬유와 매트릭스 사이의 계면이 양호하지 못하기 때문인 것으로 확인되면서 표면개질의 필요성을 다시 강조해주는 결과이다. 바이오복합재료에서 섬유의 존재는 탄성률의 향상을 가져오므로 PP와 PLA 경우 모두 인장탄성률이 크게 증가하였다. 이는 섬유표면 개질의 유무는 탄성률보다는 강도에 더욱 크게 영향을 미치는 것을 의미하고 있다. 특히, PLA의 경우 섬유함량이 증가함에도 인장탄성률이 더욱 향상되지 않는 결과는 성형시 천연섬유의 배향이 시편마다 서로 다른 경우에 초래될 수 있는 것으로 섬유배향성의 적절한 제어의 필요성도 함축하고 있다.

참고문헌

1. D. H. Cho, "Biocomposites", *Polymer Science & Technology*, **13**(1), 81 (2002).
2. F. T. Wallenberger and N.E. Weston, "Natural Fibers, Plastics and Composites", Kluwer Academic Pub., 2004, New York.
3. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, "Surface modification of natural fibers and performance of the resulting biocomposite: An overview", *Comp. Interfaces*, **8**(5), 313-343 (2001).
4. A. K. Mohanty, M. A. Khan, S. Sahoo, and G. Hinrichsen, "Effect of chemical modification on the performance of biodegradable jute yarn - Biopol composites", *J. Mater. Sci.*, **35**, 2589-2595 (2000).
5. A. K. Mohanty, M. A. Khan, and G. Hinrichsen, "Influence of chemical surface modification on properties of biodegradable jute fabrics - polyester amide composites" *Composites: Part A*, **31**, 143-150 (2000).
6. A. K. Mohanty, M. A. Khan, and G. Hinrichsen, "Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute fabric-Biopol composite", *Comp. Sci. Tech.*, **60**, 1115 (2000).
7. R. M. Rowell, Property enhanced natural fiber composite materials based on chemical modification, in "Science & Technology of Polymers and Advanced Materials", P. N. Prasad et al. (Eds.), Plenum Press, New York (1998) p. 717.
8. A. R. Sanadi and D. F. Caulfield, "Reinforcing polypropylene with natural fibers", *Plastic Engin.*, **4**, 27-28 (1994).
9. A. K. Bledzki, S. Reihmane, and J. Gassan, "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1329-1336 (1996).
10. S. G. Lee, S.-S. Choi, W. H. Park, and D. Cho, "Characterization of surface modified flax fibers and their biocomposites with PHB", *Macromolecular Symposia*, **197**(1), 89-99 (2003).
11. X. Yuan, K. Jayaraman, and D. Bhattacharyya, "Mechanical properties of plasma-treated sisal fibre-reinforced polypropylene composites", *J. Adhesion Sci. Tech.*, **18**(9), 1027-1045 (2004).
12. D. Cho, Y. Pang, S. O. Han, and L. T. Drzal, "Interfacial and thermal characteristics of natural fiber composites reinforced with henequen surface-treated with EBI", *Extended abstract of Korean Society for Composite Materials Meeting*, Oct. 15, 2004, Pusan National University, P 88-91.
13. V. Geethamma, R. Joseph, and S. Thomas, "Short coir fibre-reinforced natural rubber composites: effects of fibre length, orientation and alkali treatment", *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 583-594 (1995).
14. D. Ray, B. Sarkar, S. Das, and A. Rana, "Dynamic mechanical and thermal analysis of vinyl ester-resin matrix composites reinforced with untreated and alkali-treated jute fibres", *Comp. Sci. Tech.*, **62**, 911-917 (2002).
15. L. Mwikambo and M. Ansell, "Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alkalization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**(12), 2222-2234 (2002).
16. S. Mishra, M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, and A. K. Mohanty, "Potentiality of Pineapple Leaf Fiber as Reinforcement in PALF-Polyester Composites-Surface Modification and Mechanical Properties", *J. Reinf. Plast. Comp.*, **20**, 321-334 (2001).
17. L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Angew Makromol. Chem.*, **272**, 108 (1999).
18. J. Gassan and A. K. Bledzki, "The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites", *Composites: Part A*, **28A**, 1001-1005 (1997).
19. S. O. Han and M. H. Han, "Electron beam irradiation effect

- on properties of natural fibers”, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **89**, 590-591 (2003).
20. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, “Eco-friendly biocomposite materials using biofibers”, *Polym. Sci. Tech.*, **13**(4), 460-476 (2002).
21. G. Mehta, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, and M. Misra, “Bio-composites from engineered kenaf natural fibers and unsaturated polyester resin for low cost housing applications”, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **88**, 56-57 (2003).
22. A. K. Mohanty, D. Hokens, M. Misra, and L. T. Drzal, “Bio-composites from bio-fibers and biodegradable polymers”, *Proceedings (in CD) of 16th Ann. Tech. Conf.*, Am Soc Comp, Sept 9-12; Blacksburg, VA (2001).
23. S. M. Lee, D. Cho, W. H. Park, S. G. Lee, S. O. Han, and L. T. Drzal, “Novel silk/poly(butylene succinate) biocomposites: the effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties”, *Comp. Sci. Tech.*, (2004) Available on-line publication.
24. K. Oksman, M. Skrifvars, and S.-F. Selin, “Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites”, *Comp. Sci. Tech.*, **63**, 1317-1324 (2003).
25. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, “biofires, biodegradable polymers and biocomposites: An overview”, *Macromol. Mater. Eng.*, **276/277**, 1-24 (2000).
26. P. Wambua, J. Ivens, and I. Verpoest, “Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics”, *Comp. Sci. Tech.*, **63**, 12591264 (2003).

저자 프로필



조 동 환

1984. 인하대 고분자공학과 졸업
 1987. 미국 Akron Univ., Polymer Science (M.S.)
 1990. 미국 Akron Univ., Polymer Science (Ph.D.)
 1991. 미국 Akron Univ., Institute of Polymer Science(Post-doc)
 1991-1994. 국방과학연구소 선임연구원
 1998-1999. 미국 미시간주립대 복합재료센터 방문 교수
 1994-현재. 금오공대 고분자공학과 부교수



이 승 구

1985. 한양대 섬유공학과 졸업
 1987. 한양대 섬유공학과(석사)
 1995. 서울대 섬유고분자공학과(박사)
 1987-1996. 국방과학연구소 선임연구원
 1996-현재. 충남대 섬유공학과 부교수



박 원 호

1985. 서울대 섬유공학과 졸업
 1987. 서울대 섬유공학과(석사)
 1993. 서울대 섬유공학과(박사)
 1996-1997. 미국 U. Mass 박사후 연구원
 1993-1999. 금오공대 고분자공학과 부교수
 1999-현재. 충남대 섬유공학과 교수



한 성 욱

1983. 이화여대 화학과 졸업
 1985. 이화여대 화학과(석사)
 1994. 이화여대 화학과(박사)
 1999-2001. 미국 미시간주립대 복합재료센터 방문연구
 1985-현재. 한국에너지기술연구원 선임연구원