

Kenaf 섬유의 알칼리처리가 Kenaf/PLA 바이오복합재료의 특성에 미치는 영향

서정민* · 조동환[†] · 박원호¹

금오공과대학교 고분자공학과, ¹충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과
(2008년 10월 31일 접수, 2008년 12월 9일 수정, 2008년 12월 9일 채택)

Alkali Treatment Effect of Kenaf Fibers on the Characteristics of Kenaf/PLA Biocomposites

Jeong Min Seo*, Donghwan Cho[†], and Won Ho Park¹

Polymer/Bio-Composite Research Lab, Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyungbuk 730-701, Korea

¹Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received October 31, 2008; Revised December 9, 2008; Accepted December 9, 2008)

요약: 본 연구에서는 바이오복합재료 성형 전에 침지방법과 초음파방법을 이용하여 수산화나트륨 용액으로 kenaf 섬유를 처리하였다. Kenaf/poly(lactic acid)의 kenaf-PLA 계면접착력과 기계적, 열적 특성에 미치는 알칼리처리의 영향을 계면전단강도, 굴곡강도, 동역학적 열특성 및 열안정성을 조사하였으며, kenaf 섬유와 복합재료 파단면을 관찰하였다. 그 결과 Kenaf 섬유표면을 처리하기 위한 침지방법과 초음파방법 모두 바이오복합재료의 섬유-매트릭스 접착과 기계적 특성을 증가시키는 역할을 하는 것으로 조사되었다. 바이오복합재료의 특성은 섬유표면 처리방법뿐만 아니라 알칼리 농도 및 처리시간에도 의존하였다.

Abstract: In the present study, kenaf fibers were treated with sodium hydroxide using soaking and ultrasonic methods prior to biocomposite processing, respectively. The effect of alkali treatment on the kenaf-PLA interfacial adhesion and mechanical and thermal characteristics of kenaf/poly(lactic acid) biocomposites was investigated in terms of their interfacial shear strength, flexural properties, dynamic mechanical properties and thermal stability and also microscopic observations of kenaf fibers and the composite fracture surfaces. As a result, use of both soaking and ultrasonic methods for treating kenaf fiber surfaces played a role in increasing the fiber-matrix adhesion and the mechanical properties of the biocomposites. Their characteristics depended not only on the fiber surface treatment method but also on the treatment condition like alkali concentration and treatment time.

Keywords: biocomposites, kenaf, poly(lactic acid), alkali treatment, kenaf-PLA interfacial adhesion, characteristics

1. 서론

최근 환경문제에 대한 사회적 관심이 높아지고, 환경법규가 강화되면서 친환경 소재의 개발에 대한 필요성이 더욱 강조되고 있다[1]. 복합재료 구성요소의 상당부분을 차지하고 있는 유리섬유와 합성 고분자수지는 자연환경에 폐기되었을 경우 거의 반영구적으로 분해되지 않기 때문에 그 폐기물은 재활용이나 환경

오염 문제를 야기시킬 수 있다. 그러므로 여러 선진국에서는 점점 고갈되어가고 있는 석유자원을 바탕으로 하는 소재 공급원을 천연소재 및 농작물 자원을 바탕으로 하는 환경친화적 소재로 대체하려는 노력을 기울이고 있다[2-4].

천연섬유강화 복합재료라고도 불리는 바이오복합재료(biocomposite)는 보강제로 천연섬유(natural fiber)를 사용하고 매트릭스(matrix) 수지로 생분해성 고분자 또는 비생분해성 고분자를 사용한 소재를 일컫는다[1,5]. Kenaf, jute, flax 및 sisal과 같은 셀룰로스계 천연섬유를 보강제로 사용하였을 때, 환경친화성, 소재 경량화,

[†] Corresponding author: Donghwan Cho (dcho@kumoh.ac.kr)

* Current address : 한국신발·피혁연구소

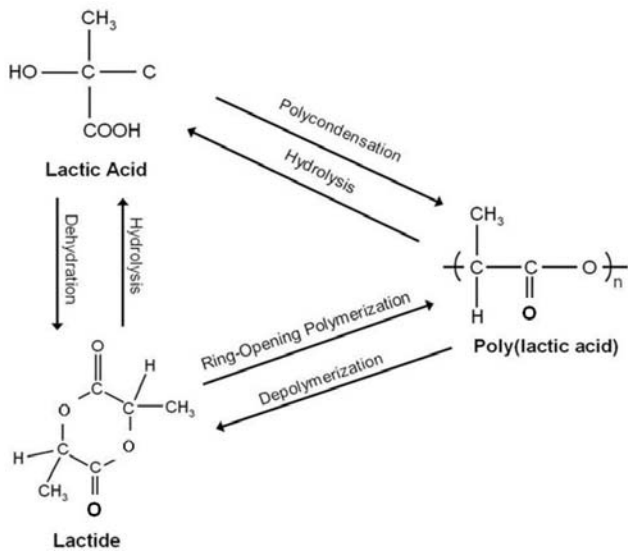


Figure 1. Brief schematic of poly(lactic acid) and the polymerization.

가격저하 등 여러 가지 효과를 기대할 수 있다[6,7].

아시아 및 아프리카의 여러 나라에서 재배되고 있는 kenaf 섬유는 유리섬유에 비해 밀도가 낮으며 가격이 저렴하며, 식물 성장속도가 매우 빠르므로 생산성이 높다[8]. Kenaf 섬유는 상대적으로 높은 비강도 및 비탄성을 지니고 있기 때문에 산업용 로프 및 복합재료 보강재로 널리 사용되고 있다[9-12]. Poly(L-lactic acid) (PLA)는 옥수수로부터 젖산(lactic acid)을 추출한 후, 이것을 중합시켜 얻어지는 고분자로서 생분해성이 우수하다. 그 화학구조와 합성 경로를 Figure 1에 간단히 묘사하였다[13]. PLA는 기계적 특성 등 여러 측면에서 폴리프로필렌에 견줄 만큼 우수하기 때문에 수지 단독으로 사용되거나, 다른 고분자와 블렌드하여 사용되기도 하며[14], 최근에는 천연섬유로 보강된 바이오복합재료의 매트릭스수지로서 활용이 기대되고 있다[15,16].

일반적으로 보강섬유와 고분자매트릭스 사이의 계면은 복합재료의 열적, 화학적, 그리고 기계적 물성에 매우 중요한 영향을 미친다[17]. 즉, 보강재와 매트릭스가 강한 화학적, 물리적 결합을 하고 있는 상태에서 만들어진 복합재료는 그렇지 않은 것보다 강한 물성과 성능을 나타낸다. 따라서 섬유와 매트릭스가 이루는 계면을 제어하는 것은 최종 복합재료의 물성을 제어하는데 매우 중요한 역할을 한다.

대부분의 식물성 천연섬유는 셀룰로스 성분으로 되어 있기 때문에 친수성을 갖는 반면, 고분자수지는 일반적으로 소수성을 지닌다. 그러므로 이 두 물질 사이에는 강한 계면결합력이 형성되기가 쉽지 않다[18]. 따라서 바이오복합재료를 성형하기 전에 천연섬유의

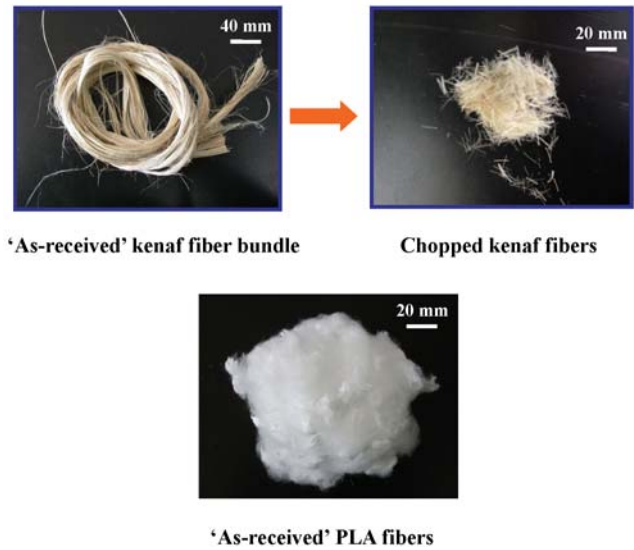


Figure 2. Photographic views of chopped kenaf fibers (top) and PLA fibers (bottom) used in this work.

표면을 적절한 방법으로 처리 또는 개질 하지 않는다면, 성형 후 천연섬유와 고분자수지 사이에 강한 결합력을 기대할 수 없으며, 바이오복합재료의 성능 및 응용도 제한을 받는다. 그러므로 그 동안 바이오복합재료의 계면특성 개선을 통한 물성 향상에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다[18-22].

본 연구의 목적은 자연환경에서 완전한 생분해가 가능한 kenaf 섬유와 생분해성 수지인 PLA 매트릭스로 구성된 친환경 바이오복합재료를 제조하고, 그들의 계면특성, 기계적 특성 그리고 열적 특성에 미치는 섬유 표면 처리의 영향을 조사하는 것이다. 이를 위해 Kenaf/PLA 바이오복합재료의 특성을 향상시키기 위해 kenaf 섬유를 수산화나트륨(NaOH) 용액에서 침지(soaking) 방법과 초음파(ultrasonic) 방법을 사용하여 서로 다른 조건에서 각각 처리하였으며, 그 처리방법과 조건에 따라 준비된 바이오복합재료의 특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에서 보강재는 식물성 섬유 중 마섬유의 일종인 길이가 약 70~80 cm인 다발 형태의 방글라데시산 kenaf를 공급받아 사용하였다. Figure 2에서 보여주는 바와 같이, kenaf 섬유는 평균적으로 약 10 mm 길이로 짧게 잘라서 사용하였다. Kenaf 섬유의 알칼리처리에는 NaOH 용액을 사용하여 침지시키거나(soaking treatment), 초음파세척기를 이용하여 초음파진동을 가하면서 처리하였다(ultrasonic treatment).

(주)Cargill-Dow로부터 공급 받은 PLA수지로부터 제조된 섬유 형태로 PLA를 매트릭스 수지로 사용하였다. PLA 필라멘트 직경은 약 20~30 μm 이며 Figure 2에서 사진과 같이 뭉쳐진 솜과 같은 형상을 보여준다. 사용된 PLA에 대한 열안정성과 용융거동은 이전 논문에서 보고되었다[15]. PLA섬유는 절단하지 않고 공급 받은 그대로 kenaf 섬유와 일정량 혼합하여 성형을 위한 몰딩컴파운드를 준비하였다. PLA섬유는 복합재료 성형 시 용융과 냉각 과정을 거쳐 고체상의 PLA 매트릭스로 변환되었다.

2.2. 천연섬유 표면처리

Kenaf 섬유의 알칼리처리는 NaOH 용액을 사용하여 침지방법과 초음파방법으로 각각 행하였다. 알칼리처리 농도는 이전에 다른 연구자에 의해 보고된 연구결과를 반영하여 NaOH 농도 1 wt%와 6 wt%를 사용하였다[20,23]. 처리시간은 각각의 농도에 대해서 10 min과 60 min으로 하였으며, 초음파 진동수는 40 kHz, 전력은 400 W로 일정하게 유지하였다. 처리한 섬유는 pH가 7이 될 때까지 세척한 후, 24 h 이상 오븐에서 충분히 건조하여 사용하였다.

2.3. Resin Microdroplet 형성

단섬유 microbonding 시험 시편 준비를 위한 PLA microdroplet은 hot-plate 상에서 한 가닥의 kenaf 섬유 위에 PLA 필라멘트를 용융시켜 형성하였다. Kenaf 섬유다발로부터 평균직경이 약 100 μm 인 단섬유 필라멘트들을 선별하여 사용하였다. 또한 Kenaf 표면 상태가 비교적 균일한 섬유만을 발취하여 시편에 사용함으로써 측정 시 발생할 수 있는 오차를 최소화하였다. 단섬유 필라멘트의 천연섬유에 수지 microdroplet을 형성시키는 방법은 이전에 논문에 자세하게 언급되어 있다 [15,24].

2.4. 바이오복합재료 제조

알칼리처리 후 약 10 mm로 절단된 kenaf 섬유와 PLA 섬유는 복합재료 제조 전에 진공건조오븐 내에서 충분히 건조되었다. PLA 대비 kenaf의 함량은 부피비로 각각 40%로 일정하였으며, kenaf 섬유와 PLA 섬유는 수작업으로 약 2 h 동안 균일하게 혼합하였다. 이렇게 준비된 혼합물을 스테인레스 금형에 넣고, hot-press를 사용하여 압축성형법으로 50 mm \times 50 mm \times 2 mm 크기의 kenaf/PLA 바이오복합재료를 제조하였다. 성형물을 195°C에서 10 min간 금형 내에 체류시킨 후 1000 psi의 압력을 가하고 다시 5 min 동안 유지시켰다. 이후 금형을 상온까지 냉각시킨 다음 금형으로부터 복합재료를 충격 없이 탈형(demolding)하였다.

2.5. 단섬유 Microbonding 시험

단섬유 microbonding 시험은 단일 필라멘트 상에 microdroplet 형상의 고분자수지로 이루어진 복합재료 모델시편을 준비한 후, 시편을 섬유축 방향으로 인장력을 가했을 때, 섬유와 매트릭스 계면에서 일어나는 탈결합(debonding) 현상에 근거하여 섬유-수지 사이의 계면전단강도(interfacial shear strength: IFSS)를 측정하는 방법이다. 천연섬유/고분자 바이오복합재료 모델시편의 계면결합력은 다음 식을 이용하여 천연섬유의 직경 D_f , 매트릭스 내의 섬유길이 L_c 로부터 계면전단강도 τ 를 구할 수 있다.

$$\tau = F/(\pi \cdot D_f \cdot L_c)$$

여기서 F는 천연섬유와 microdroplet 사이의 탈결합을 시키기 위해 시편에 가해진 힘이다. Crosshead 속도는 분당 2 mm이었으며, 100 N의 load cell이 사용되었다. 바이오복합재료 당 약 30개의 시편을 사용하여 microbonding 시험을 반복 수행하였으며, 바이오복합재료의 IFSS 값은 각 시편의 측정값들을 평균하여 얻었다.

2.6. 3점 굴곡시험

PLA와 천연섬유의 처리방법을 달리하여 제조한 kenaf/PLA 바이오복합재료의 굴곡특성을 조사하기 위하여 ASTM D790M-86에 의거하여 Universal Testing Machine (UTM: Instron 4467)을 사용하여 3점 굴곡시험을 수행하였다. 시편의 크기는 길이 50 mm, 너비 25 mm, 두께 2 mm이었으며, span-to-depth 비율은 16:1이었다. Load cell은 30 kN, crosshead 속도는 분당 0.85 mm였다. 각 조건에서 제조된 바이오복합재료 당 10개의 시편을 측정하여 평균값으로부터 굴곡강도와 굴곡탄성률을 구하였다.

2.7. 열안정성 분석

PLA 수지와 섬유처리에 따른 kenaf 섬유 및 kenaf/PLA 바이오복합재료의 열안정성 변화를 알아보기 위하여 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer: TGA Q500, TA Instruments)를 사용하였다. 각각의 시편은 약 20 mg 정도로 상온에서 500°C까지 분당 20°C의 승온속도로 질소분위기 하에서 진행하였다. TGA 측정 시 Derivative Thermogravimetric (DTG) 곡선의 변화도 함께 조사하였다.

2.8. 동역학적 열특성 분석

PLA수지 및 kenaf/PLA 바이오복합재료의 저장탄성률, 손실탄성률 그리고 $\tan \delta$ 와 같은 동역학적 열특성

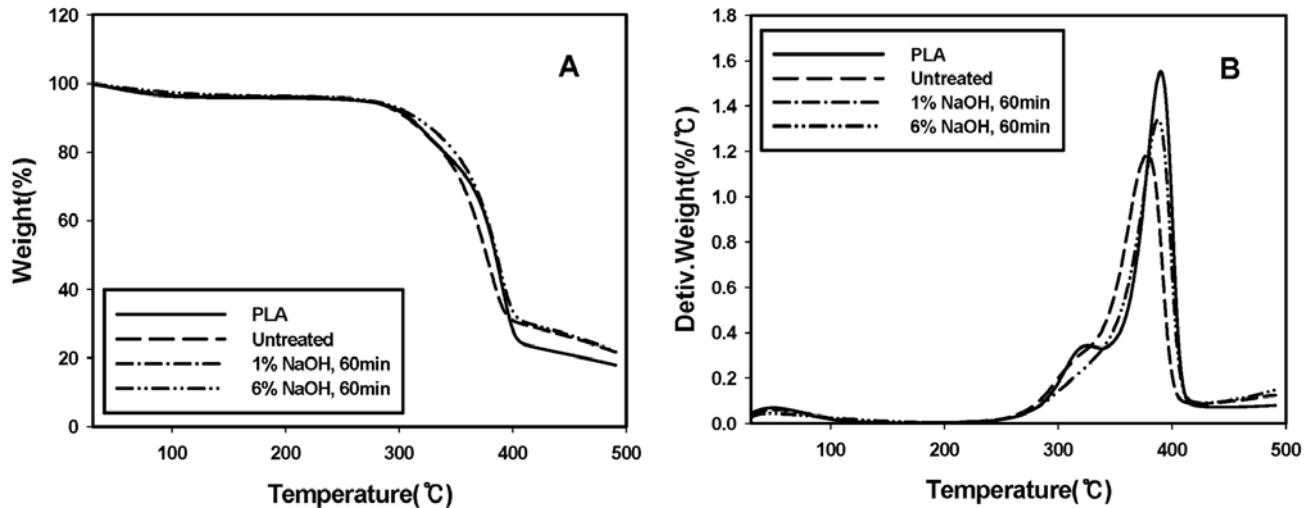


Figure 3. (A) TGA (top) and (B) DTG thermograms measured in N_2 for kenaf fibers untreated and treated by an ultrasonic method with NaOH at different concentrations for 60 min.

거동을 조사하기 위하여 동역학적 열분석기(Dynamic Mechanical Analyzer: DMA Q800, TA Instruments)를 이용하여 상온에서 150°C까지 질소분위기에서 실험을 수행하였다. 각 시편의 크기는 35 mm × 12 mm × 2 mm로 일정하게 하였으며, 승온속도는 분당 2°C이었다. 측정기는 single cantilever mode를 사용하여 수행하였다. 사용된 진동수는 1 Hz로 고정시켰고, oscillation amplitude는 0.2 mm이었다.

2.9. 미세구조 관찰

알칼리처리 전과 후 kenaf 섬유 표면과 kenaf/PLA 바이오복합재료의 파단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM, JEOL JSM 6380)을 사용하였다. 시편 표면은 전도성을 부여하기 위하여 스퍼터링(sputtering) 방법을 사용하여 금(Au)으로 코팅하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. Kenaf 및 PLA의 열적 특성

Figure 3은 표면처리를 하지 않은 kenaf 섬유와 알칼리처리한 섬유의 열안정성을 TGA를 사용하여 질소분위기에서 조사한 결과이다. 처리하지 않은 kenaf 섬유의 열안정성 거동은 jute 섬유에 대한 이전 분석결과 [15]와 매우 유사하였다. Kenaf 섬유는 TGA 측정 전에 오븐 내에서 충분히 건조되었음에도 불구하고, 100°C 부근에서 약 6%의 초기 중량감소를 나타내었다. 이는 섬유자체에 구조적으로 결합되어 있는 물분자들이 제거되면서 나타나는 현상이다[15]. 이후의 중

량감소는 270°C 부근에서 kenaf 섬유가 분해될 때까지 더 이상 두드러지게 발생하지 않았다. 이는 본 연구에 사용한 kenaf 섬유가 PLA 수지의 성형이 가능한 200°C 이하에서 열적으로 안정하다는 것을 의미한다. Kenaf 섬유는 약 300~400°C 사이에서 열분해가 본격적으로 진행되고, 500°C에서는 전체중량의 약 20%가 남는 것으로 확인되었다.

Figure 3은 NaOH를 사용하여 표면처리한 kenaf 섬유의 열적 거동도 함께 비교하고 있다. 초기 100°C 부근에서 나타나는 중량감소는 앞에서 언급한 바와 같이, 섬유자체에 포함되어 있는 물분자의 제거에 의한 것이다. 270°C 부근에서 kenaf 섬유의 추가적인 중량감소를 보이는데, 이는 kenaf 섬유의 주요 구성 성분인 헤미셀룰로스 성분의 분해 현상 때문이다.

처리하지 않은 kenaf 섬유의 DTG 곡선 역시 310°C 부근에서 shoulder피크가 나타났다. NaOH 처리의 경우를 보면, 약 310°C 부근에서 그 shoulder피크는 크게 약해졌으며, 6 wt%의 상대적으로 높은 알칼리 농도에서는 완전히 사라졌다. 이와 같은 결과는 천연섬유 내 헤미셀룰로스 성분이 알칼리처리에 의해 제거된다는 것을 확인해주는 것이다. 이러한 현상은 kenaf 섬유의 열안정성은 알칼리처리 조건에 의존하며, 이후 논문의 후반부에 소개될 바이오복합재료의 열안정성 결과에도 유사한 영향을 미치는 것으로 확인되었다. DTG 결과로부터, 처리되지 않은 kenaf 섬유의 분해가 두 단계로 일어나는 것을 볼 수 있다. 약 310°C 근처에서 작은 shoulder피크는 헤미셀룰로스 및 셀룰로스의 glucosic linkage의 분해에 기인한 것이며, 약 380°C 부근의 주요 피크는 천연섬유 주성분인 알파-셀룰로스(α

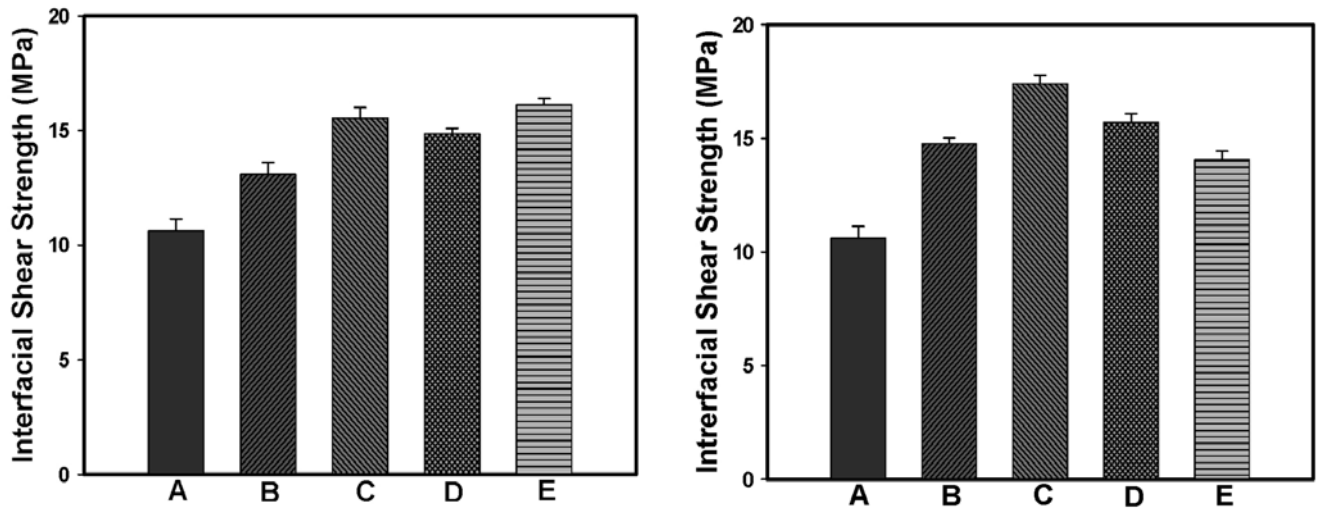


Figure 4. IFSS values of kenaf/PLA biocomposites untreated (A) and treated by soaking (left) and by ultrasonic (right) methods with NaOH (B: 1 wt%, 10 min; C: 1 wt%, 60 min, D: 6 wt%, 10 min, E: 6 wt%, 60 min).

-cellulose)의 분해에 의한 것이다. 한편, 알칼리 처리된 kenaf 섬유의 경우 310°C에서의 shoulder가 전혀 나타나지 않은 것은 헤미셀룰로스 성분이 이미 제거되었음을 증명해 준다. 또한 섬유표면의 불순물이나 열적으로 불안정한 왁스 성분이나 일부 리그닌 성분도 헤미셀룰로스 와 함께 처리과정에서 제거될 수 있다[15]. 알칼리처리는 가장 빠른 중량감소를 나타내는 380°C 부근의 피크 위치를 약간 낮은 온도로 이동시켰다.

3.2. 알칼리처리가 바이오복합재료의 계면특성에 미치는 영향

표면처리를 하지 않은 kenaf 섬유와 각 조건에 따라 표면처리한 섬유로부터 제조한 kenaf/PLA 바이오복합재료 모델시편에 대한 단섬유 microbonding 시험을 수행하였으며, 그 계면전단강도 결과를 Figure 4에 비교하였다. 바이오복합재료의 계면전단강도는 침지 또는 초음파방법으로 알칼리처리를 한 kenaf 섬유를 사용하여 제조한 시편에서 뚜렷하게 향상되었다. IFSS값의 향상 정도는 알칼리처리 방법, 농도 그리고 시간에 크게 의존하였다. 침지방법으로 처리한 경우 IFSS값은 상대적으로 NaOH 농도가 높고 처리시간이 길 때 높았으나, 초음파방법에서는 NaOH 농도가 낮고 처리시간이 짧을 때 상대적으로 높은 것으로 조사되었다. IFSS값은 침지방법의 경우 6 wt%, 60 min일 때 그리고 초음파방법인 경우에는 1 wt%, 10 min일 때 IFSS값의 상승효과를 보여주었다. 그러나 농도가 6 wt%이고 처리시간이 60 min일 때 처리하지 않은 것보다 IFSS값은 높았으나, 주어진 처리조건 중에서 가장 낮은 것으로 조사되었다.

Kenaf/PLA 바이오복합재료의 계면전단강도 변화는 Figure 5에 보여주는 알칼리처리 전과 후 kenaf 섬유표면의 모폴로지 변화로부터 설명할 수 있다. 처리되지 않고 공급받은 상태 그대로인 kenaf섬유(A)의 표면에 존재하는 불순물은 알칼리처리 과정에서 제거된 것으로 여겨진다. 알칼리처리된 kenaf 섬유(B,C,D)의 표면에 존재하는 헤미셀룰로스 와 왁스 성분은 TGA 결과에서 제시한 바와 같이 제거된 것으로 판단되었다. 또한 침지방법으로 알칼리처리된 섬유(B,C)의 표면이 처리되지 않은 것보다 더 거친 것을 확인할 수 있었으며, 1 wt%보다는 6 wt%에서 더욱 뚜렷하였다. 1 wt% NaOH로 초음파처리된 kenaf 섬유의 경우, 상대적으로 낮은 농도에서도 표면 불순물이나 헤미셀룰로스 및 왁스가 제거되면서 거칠어진 표면과 함께 섬유에 남아있는 셀룰로스 에 의한 줄무늬 현상이 뚜렷하게 관찰되었다. 그러나 6 wt% NaOH 농도에서 장시간 동안 초음파처리는 kenaf 섬유의 머서화(mercerization)를 촉진시켜 표면을 더욱 거칠지 않게 하며 수지와의 계면 접착력을 저하시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 이러한 표면 변화가 앞서 보여준 kenaf-PLA 계면전단강도 결과에 영향을 미쳤을 것으로 판단되었다.

3.3. 알칼리처리가 바이오복합재료의 굴곡특성에 미치는 영향

Table 1은 PLA 수지의 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 40 vol%의 kenaf 섬유로 보강된 PLA 바이오복합재료에서 매우 두드러지게 향상된 결과를 보여준다. 또한 kenaf 섬유를 알칼리처리하여 사용할 경우 kenaf/PLA 바이오복합재료의 굴곡특성은 더욱 증가되었다. PLA

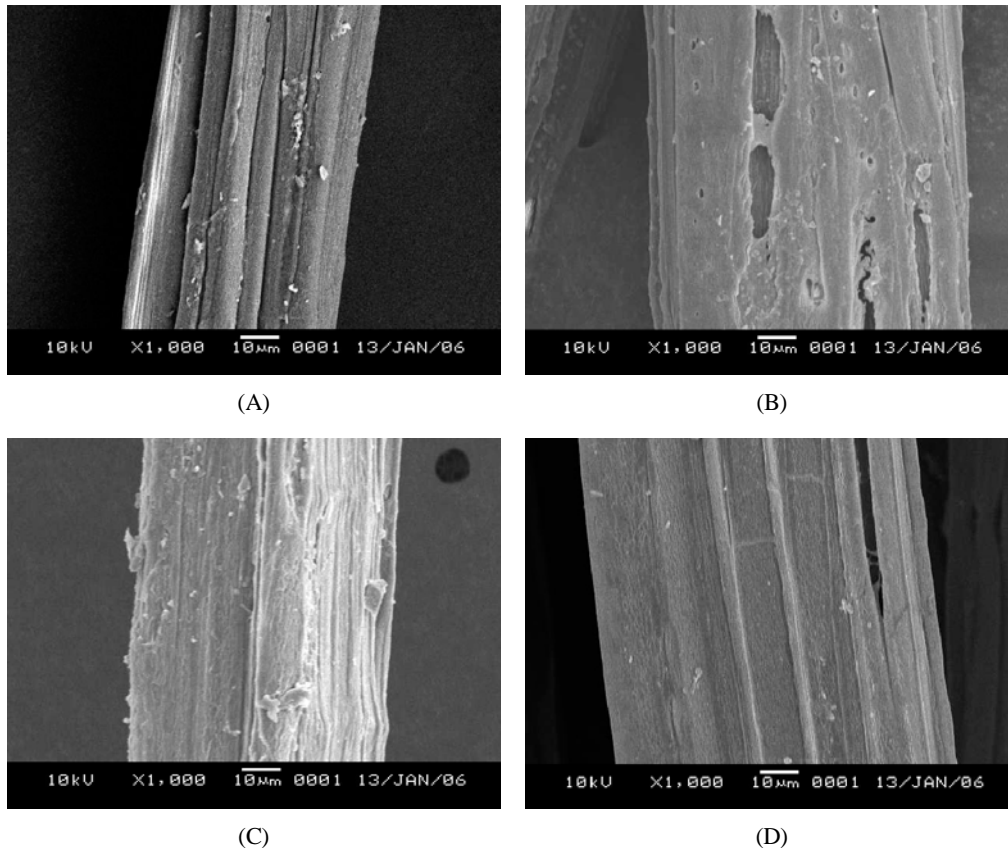


Figure 5. SEM micrographs of the kenaf fiber surfaces untreated (A) and treated by soaking with NaOH of 1 wt% (B) and 6 wt% (C) for 60 min and by ultrasonic with NaOH of 1 wt% for 60 min (D) ($\times 1000$).

Table 1. A summary of flexural strength and modulus of PLA and untreated kenaf/PLA and treated kenaf/PLA bio-composites with different treatment methods at different alkali concentration and treatment time

Specimen	Treatment method	NaOH conc. (wt%)	Treatment time (min)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)
PLA	-	0	0	18.3 ± 2.8	2.4 ± 0.3
Untreated Kenaf/PLA	-	0	0	64.1 ± 3.3	3.2 ± 0.2
		1	10	80.3 ± 4.2	3.9 ± 0.4
		1	60	87.8 ± 3.7	4.3 ± 0.3
		6	10	79.0 ± 3.2	3.2 ± 0.5
		6	60	77.6 ± 4.2	3.6 ± 0.6
Treated Kenaf/PLA	-	1	10	81.9 ± 2.2	4.1 ± 0.5
		1	60	70.0 ± 5.3	3.3 ± 0.2
		6	10	70.3 ± 2.9	4.1 ± 0.6
		6	60	79.2 ± 3.6	4.1 ± 0.4

수지의 굴곡강도와 굴곡탄성률의 향상은 침지방법의 경우 1 wt% NaOH 용액으로 60 min간 처리하였을 때 가장 큰 것으로 확인되었다. 또한 NaOH 1 wt%에서는 처리시간이 길수록 굴곡특성은 더욱 커지나, 6 wt%에

서는 처리시간에 크게 의존하지 않았다. 따라서 kenaf/PLA 바이오복합재료의 굴곡강도와 탄성률을 향상시키기 위해 침지방법을 사용할 경우 1 wt% 정도의 낮은 알칼리농도가 바람직할 것으로 사료되었다.

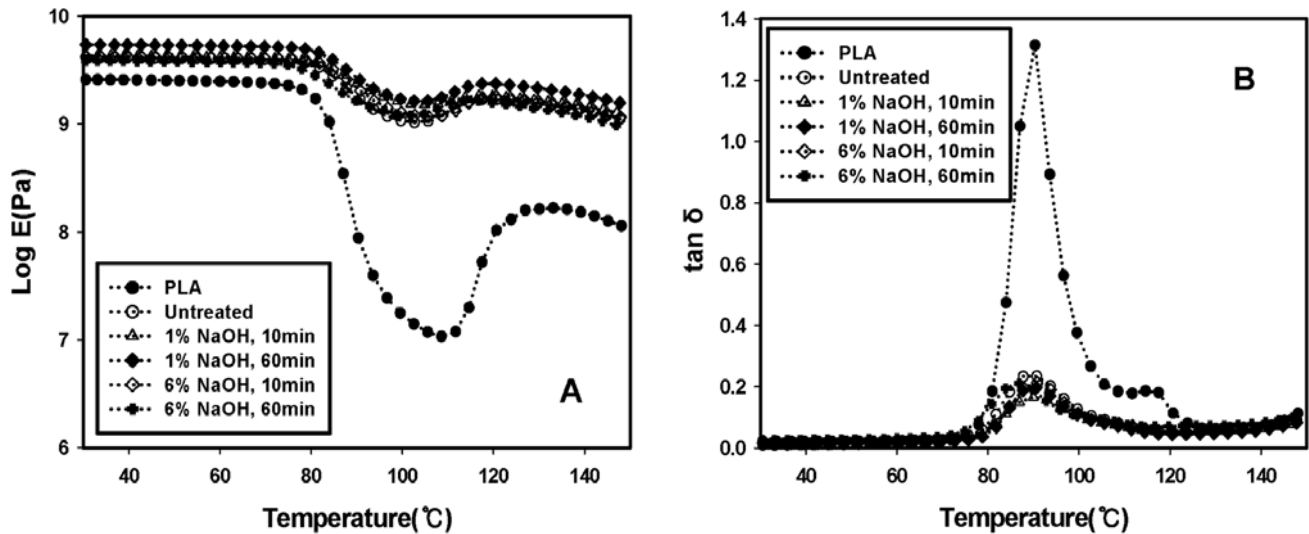


Figure 6. Variations of the (A) storage modulus and (B) $\tan \delta$ of PLA and kenaf/PLA biocomposites untreated and treated with NaOH at different concentration and time by a soaking method.

Table 2. A comparisons of the storage moduli measured at 40°C and 85°C of PLA and kenaf/PLA biocomposites untreated and treated by soaking with NaOH

Specimen	Treatment method	NaOH conc. (wt%)	Treatment time (min)	Storage modulus (GPa)	
				At 40°C	At 85°C
PLA	-	0	0	2.57	0.99
Untreated Kenaf/PLA	-	0	0	4.13	2.74
Treated Kenaf/PLA	Soaking	1	10	4.26	3.13
		1	60	5.42	3.87
		6	10	4.20	3.19
		6	60	3.38	2.19

NaOH를 사용하여 초음파방법으로 처리된 그리고 처리를 전혀 하지 않은 kenaf 섬유를 사용하여 제조된 kenaf/PLA 바이오복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률 결과도 Table 1에 함께 비교하였다. 초음파방법의 경우 1 wt%, 10 min의 처리조건에서 상대적으로 높은 굴곡강도와 굴곡탄성률 값을 보여주었다. 이는 초음파를 사용하여 천연섬유를 처리할 경우, 물성 향상을 위해 상대적으로 낮은 농도의 NaOH를 사용해도 효과가 있음을 제시하여 준다. 또한 초음파처리 시 1 wt% 이상의 농도와 상대적으로 긴 처리시간은 물성 향상에 적절하지 않다는 의미이기도 하다. 따라서 kenaf/PLA 바이오복합재료의 계면특성 및 굴곡특성은 천연섬유의 처리방법은 물론 처리조건에 의존한다고 결론지을 수 있다.

3.4. 알칼리처리가 바이오복합재료의 동역학적 열특성에 미치는 영향

Figure 6은 PLA 수지 그리고 서로 다른 알칼리처리 조건에 따라 준비한 kenaf 섬유를 사용하여 제조한 kenaf/PLA 바이오복합재료의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 값의 변화를 보여주는 결과이다. PLA 수지의 저장탄성률은 kenaf 섬유로 보강한 후 약 60% 이상 크게 증가하였다. 침지방법을 사용하여 NaOH 1 wt%에서 10 min 동안 처리한 kenaf를 사용한 경우, 측정온도 40°C에서 바이오복합재료의 저장탄성률은 처리하지 않은 것과 크게 다르지 않았다. 그러나 1 wt% 농도에서 60 min 동안 처리한 것은 저장탄성률을 크게 향상시키는 것으로 조사되었다. NaOH 농도가 6 wt%일 때는 오히려 저장탄성률이 감소하였는데, 이는 앞서 동일 조건의 시편에 대한 굴곡탄성률이 감소하거나 계면전단강

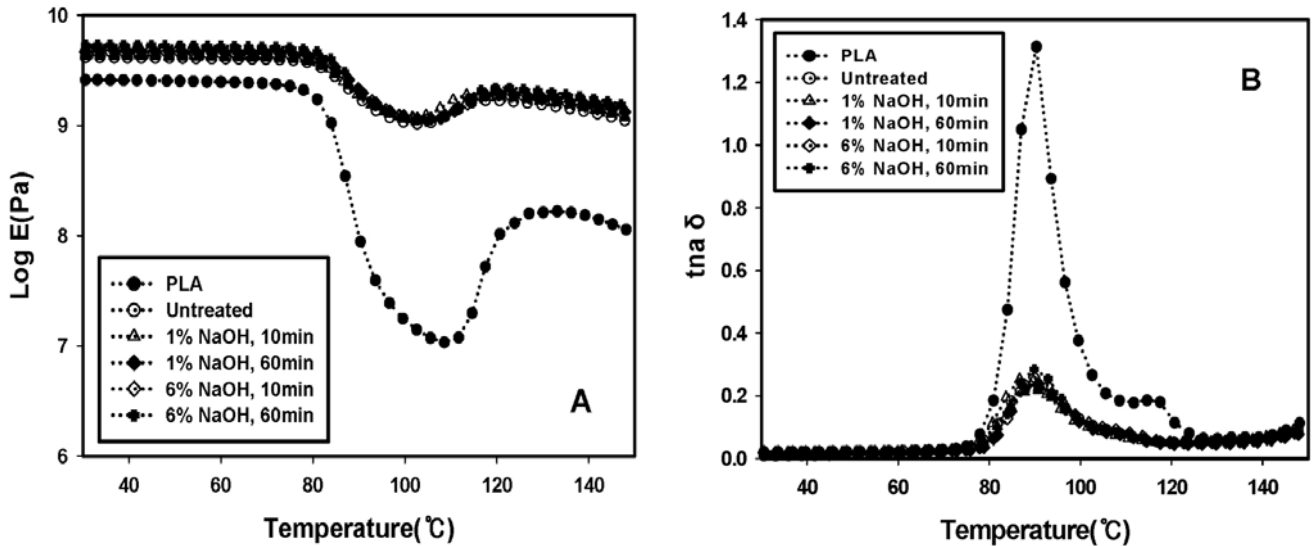


Figure 7. Variations of the (A) storage modulus and (B) $\tan \delta$ of PLA and kenaf/PLA biocomposites untreated and treated with NaOH at different concentration and time by an ultrasonic method.

도가 낮아진 결과와 일치한다.

Kenaf/PLA 바이오복합재료의 저장탄성률의 저하는 약 80°C 부근부터 시작되었으며, 이는 이 온도에서의 손실탄성률의 증가와 함께 $\tan \delta$ 값의 증가를 초래한다. 또한 저장탄성률은 측정온도가 증가함에 따라 더욱 감소하였다. Table 2에서 보여주는 85°C에서의 저장탄성률도 1 wt% 용액에서 60 min 동안 처리된 것이 상대적으로 높은 값을 나타내었다. Figure 6에서 측정된 온도에 따른 저장탄성률의 변화를 비교하기 위하여 40°C와 85°C에서 얻은 값을 Table 2에 요약하였다. 40°C에서의 저장탄성률은 측정온도가 85°C로 증가할 때 크게 감소하였으며 이 온도영역에서 kenaf 섬유 표면처리 효과도 확인되었다.

Figure 6의 아래 그림은 복합재료의 damping 특성과 관련된 $\tan \delta$ 거동을 보여준다. PLA 수지의 $\tan \delta$ 피크세기는 kenaf 섬유 보강효과에 의해 크게 감소하였음을 확인할 수 있다. Kenaf/PLA 바이오복합재료에서 두 개의 두드러진 $\tan \delta$ 피크가 뚜렷하게 관찰되었다. 첫 번째 피크는 PLA 및 바이오복합재료의 유리전이온도에 의한 것이다. PLA는 약 88°C 그리고 바이오복합재료는 표면처리 영향에 크게 의존하지 않고 약 90°C 부근에서 유리전이온도가 나타났다. 약 80°C 부근에서 감소하기 시작한 PLA 수지 및 바이오복합재료의 저장탄성률이 약 120°C 부근에서 다시 크게 증가하였다. 이것이 $\tan \delta$ 결과에서 두 번째 피크로 나타났다. 이전의 결과[15]에서 제시한 바와 같이, PLA의 결정화온도는 약 110°C 부근에서 관찰되었다. 두 번째 피크는 DMA 측정 동안 동반되는 PLA 수지

의 재결정화 거동에 의한 것으로 판단된다. 저장탄성률의 변화 폭으로부터 알 수 있듯이, 재결정화가 일어나는 정도는 kenaf 섬유의 보강에 의해 크게 감소하였다. 이러한 결과는 kenaf 섬유를 감싸고 있는 PLA 수지의 결정화 거동은 kenaf 섬유에 의해 방해받거나 제한을 받았기 때문으로 해석된다. $\tan \delta$ 결과에서 약 117°C 부근에서 피크세기가 크게 감소한 것도 이러한 사실을 잘 뒷받침하고 있다. 특히, 섬유의 표면처리에 의해 계면전단강도 및 굴곡탄성률이 향상된 경우 저장탄성률의 변화의 폭이 상대적으로 낮은 것으로 조사되었다.

Figure 7은 순수한 PLA 수지와 서로 다른 NaOH 농도와 시간에서 각각 초음파방법으로 처리한 또는 처리하지 않은 kenaf 섬유를 사용하여 제조한 kenaf/PLA 바이오복합재료의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 값의 변화를 보여주는 결과이다. 침지방법과 유사하게 PLA 수지의 저장탄성률은 바이오복합재료에서 chop kenaf 섬유의 보강효과로 인하여 더 높은 동적 강직성(stiffness)을 보이면서 크게 증가하였다. 초음파방법으로 처리한 경우에는 침지방법과 달리, 1 wt% NaOH로 10 min 동안 처리가 저장탄성률 증가에 가장 효과적이었다. 이는 kenaf 섬유에 높은 진동수를 적용하는 초음파방법이 침지방법보다 더 짧은 시간에 알칼리처리 효과를 제공할 수 있음을 가리킨다. Figure 7의 아래에 보여주는 $\tan \delta$ 결과에서도 Figure 6에서와 유사하게 $\tan \delta$ 피크세기는 kenaf 섬유에 의한 PLA 보강효과에 의해 크게 감소하였다. 첫 번째 피크와 두 번째 피크의 위치도 침지방법에서 보여준 결과와 비슷하였다.

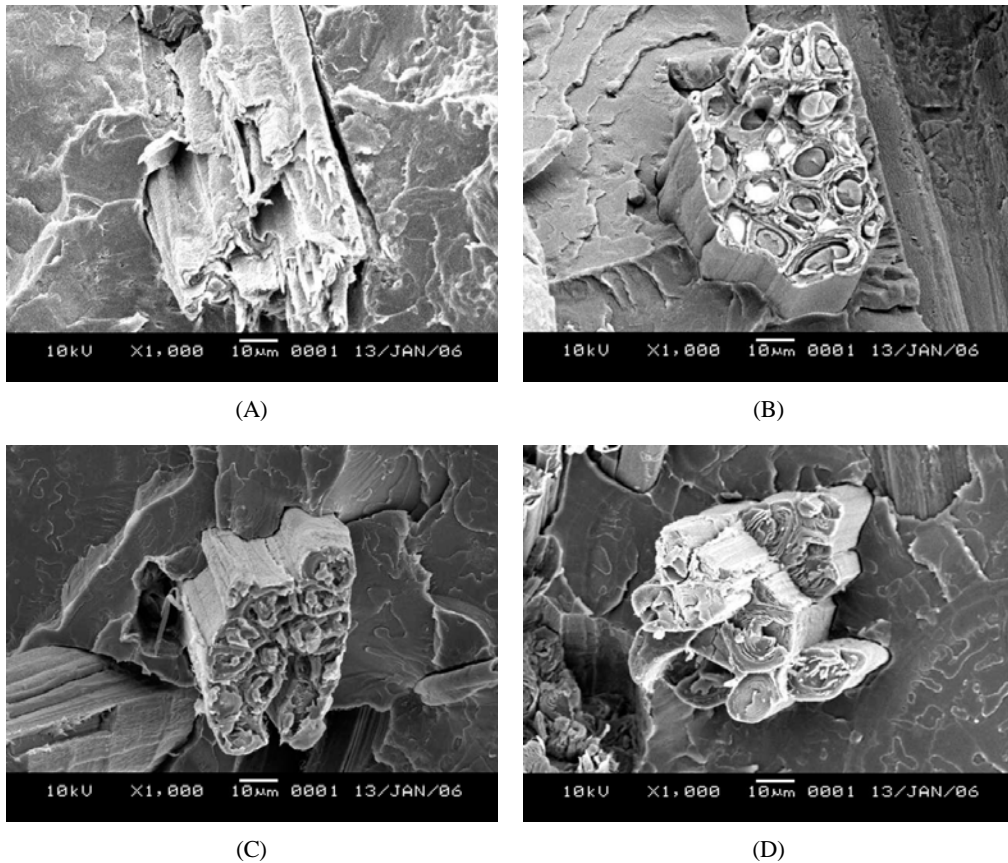


Figure 8. SEM micrographs of the fracture surfaces of kenaf/PLA biocomposites untreated (A) and treated by soaking with NaOH of 1 wt% (B) and 6 wt% (C) for 60 min, and by ultrasonic with NaOH of 6 wt% for 60 min (D) ($\times 1000$).

3.5. 알칼리처리가 바이오복합재료의 파단거동에 미치는 영향

Figure 8은 표면처리를 하지 않은 것과 표면처리한 kenaf 섬유를 사용하여 제조한 kenaf/PLA 바이오복합재료의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 바이오복합재료를 구성하고 있는 kenaf 섬유와 PLA의 계면결합 상태를 좀 더 세밀하게 관찰하기 위하여 PLA를 둘러싸고 있는 kenaf 섬유 한 가닥에 초점을 맞추어 관찰하였다. Kenaf는 길이방향으로 서로 겹쳐 보이는 중공 형태의 많은 셀을 가지고 있다.

각 사진을 자세히 살펴보면, 표면처리를 하지 않은 미처리된 시편에서는 kenaf 섬유와 PLA 수지 사이의 계면접착 상태가 좋지 않음을 확인할 수 있다. 낮은 결합력 때문에 섬유와 기질고분자 간에 탈결합이 일어나 벌어진 작은 틈이 존재하고 있었다. 알칼리로 처리한 경우에는 접착상태가 개선되었음을 확인할 수 있었다. 바이오복합재료 시편의 계면접착 상태는 1 wt% 및 6 wt% NaOH 용액에서 60 min 동안 침지방법으로 처리한 시편에서 가장 양호하였다. 이러한 사실은 앞의 kenaf 섬유표면으로부터 관찰된 결과와 함

께 kenaf/PLA 바이오복합재료에서 보여준 계면전단강도 측정 결과를 뒷받침해준다. 또한 바이오복합재료의 파단면에 대한 관찰은 앞에서 언급한 kenaf/PLA 바이오복합재료의 굴곡특성에 대한 결과를 잘 보조하고 있다.

3.6. 알칼리처리가 바이오복합재료의 열안정성에 미치는 영향

Figure 9는 섬유표면 처리가 kenaf/PLA 바이오복합재료의 열안정성에 미치는 영향을 TGA로 분석한 결과이다. Kenaf 섬유를 포함하지 않는 PLA 수지는 약 300°C 이상까지 열적으로 안정하였다. 바이오복합재료에서 PLA보다 상대적으로 열안정성이 낮은 kenaf 섬유의 첨가는 PLA 수지의 열안정성을 낮추는 반면, 천연섬유의 열안정성은 PLA 수지에 의해 개선되었다.

Kenaf/PLA 바이오복합재료에서 kenaf 섬유의 표면처리 조건에 따른 열안정성의 변화는 앞에서 언급한 섬유자체에 대한 열중량분석 결과를 반영하고 있다. 표면처리된 kenaf를 사용한 바이오복합재료의 열안정성은 처리하지 않은 것보다 약 300°C 이상에서 분해

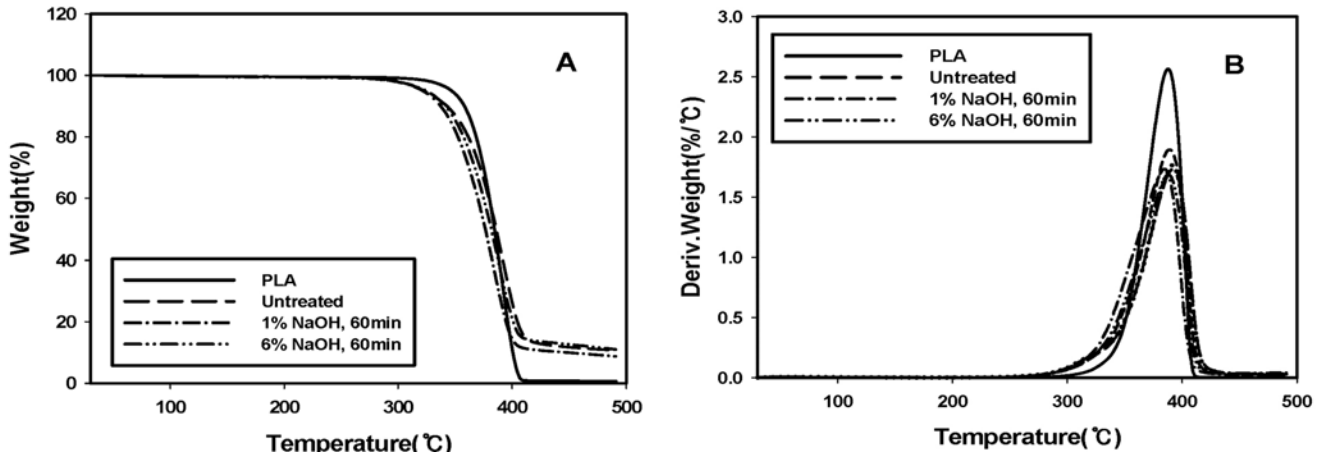


Figure 9. (A) TGA (top) and (B) DTG thermograms measured in N_2 for kenaf/PLA biocomposites untreated and treated by an ultrasonic method with NaOH at different concentrations for 60 min.

가 다소 낮은 온도에서 시작되나, 초기 소량의 중량발생이 일어나는 100°C 부근에서는 표면처리를 한 것이 하지 않은 것보다 중량감소가 더 적게 일어났다. 이는 앞에서 소개한 천연섬유의 열안정성에 대한 결과와 일치한다. 특히 알칼리용액으로 처리한 경우에는 천연섬유에 존재하는 헤미셀룰로스 성분이 완전히 제거되었으며, 이러한 현상은 바이오복합재료의 열분석 결과로부터도 확인되었다.

4. 결 론

Kenaf 섬유 표면의 알칼리(NaOH) 용액을 사용하여 침지방법과 초음파방법으로 각각 처리한 후 kenaf/PLA 바이오복합재료를 제조하고 여러 가지 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 침지방법과 초음파방법에 의한 표면처리가 바이오복합재료의 계면특성 및 기계적특성 향상에 모두 기여하였으며, 그 결과는 처리조건에 의존하였다. 알칼리용액의 농도가 높고 처리시간이 길수록 kenaf와 PLA 사이의 계면전단강도는 증가하였으나, 초음파방법의 경우에는 6 wt% NaOH에서 감소하는 것으로 나타났다.

둘째, PLA 수지의 굴곡강도와 굴곡탄성률은 40 vol%의 평균 10 mm로 짧게 자른 kenaf 섬유로 수지를 보강함으로써 크게 향상되었다. Kenaf/PLA 바이오복합재료의 굴곡특성은 침지방법의 경우 1 wt% NaOH에서 60 min 처리한 것이 가장 높은 값을 나타내었으며, 초음파방법의 경우에는 1 wt% NaOH에서 10 min 처리한 것이 가장 높았다. 초음파보다는 침지방법이 상대적으로 높은 굴곡강도를 보여주었다. 이는 진동이 가해지는 초음파방법으로 알칼리처리 시 발생한 kenaf의 손

상에 의한 물성의 저하 때문이라고 여겨진다.

셋째, 계면특성 향상의 영향은 kenaf/PLA 바이오복합재료의 동역학적 열특성을 개선시켜주었다. Kenaf 섬유로 보강된 PLA 수지의 저장탄성률 E' 값은 크게 증가하였으며, $\tan \delta$ 피크는 감소하였다. 또한 천연섬유의 사용은 약 80°C 부근에서 시작하는 바이오복합재료의 저장탄성률 값의 저하를 크게 감소시켰다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교의 학술연구비지원사업에 의해서 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, *Polym. Sci. Tech.*, **13**, 460 (2002).
2. J. Rout, M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, and A. K. Mohanty, *Polym. Compos.*, **22**, 770 (2001).
3. A. K. Mohanty, L. T. Drzal, D. Hokens, and M. Misra, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **85**, 594 (2001).
4. S. S. Tripathy, G. Levita, and D. Landro, *Polym. Compos.*, **22**, 815 (2001).
5. A. K. Mohanty, M. Misra, and Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.*, **276-277**, 1 (2000).
6. K. Oksman, M. Strifvars, and J. F. Selin, *Compo. Sci. Tech.*, **63**, 1317 (2003).
7. S. Shibata, Y. Cao, and I. Fukumoto, *Polym. Testing*, **25**, 142 (2006).
8. R. Fisher, *Compo. Manufacturing*, **March**, 20 (2006).
9. S. H. Aziz and M. P. Ansell, *Compo. Sci. Tech.*,

- 64**, 1219 (2004).
10. K. Nishino, K. Hirao, M. Kotera, K. Nakamae, and H. Inagaki, *Compo. Sci. Tech.*, **63**, 1281 (2003).
 11. M. Zampaloni, F. Pourboghra, S. A. Yankovich, B. N. Rodger, J. Moore, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra, *Composites: Part A*, **38**, 1569 (2007).
 12. Y. H. Han, S. O. Han, D. Cho, and H. Kim, *Compo. Interfaces*, **14**, 559 (2007).
 13. E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, *Polym. Degra. & Stabil.*, **80**, 403 (2003).
 14. T. Yokohara and M. Yamaguchi, *Euro. Polym. J.*, **44**, 677 (2008).
 15. J. M. Seo, D. Cho, W. H. Park, S. O. Han, T. W. Hwang, C. H. Choi, and S. J. Jung, *J. Biobased Mater. Bioener.*, **1**, 331 (2007).
 16. B. Y. Chu, M. Y. Kwon, S. G. Lee, D. Cho, W. H. Park, and S. O. Han, *J. Soc. Adhesion Interface, Korea*, **5**(4), 9 (2004).
 17. Y. Pang, D. Cho, S. O. Han, and W. H. Park, *Macromol. Res.*, **13**, 453 (2005).
 18. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Compo. Interfaces*, **8**, 313 (2001).
 19. S. O. Han, D. Cho, W. H. Park, and L. T. Drzal, *Compo. Interfaces*, **12**, 231 (2006).
 20. I. L. Van de Weyenberg, J. Ivens, A. De Coster, B. Kino, E. Baetens, and I. Verpoest, *Compo. Sci. Tech.*, **63**, 1241 (2003).
 21. P. Ganan, S. Garbizu, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, *Polym. Compo.*, **26**, 121 (2005).
 22. S. G. Lee, S.-S. Choi, W. H. Park, and D. Cho, *Macromol. Symp.*, **197**, 89 (2003).
 23. S. H. Aziz, M. P. Ansell, S. J. Clarke, and S. R. Panteny, *Compo. Sci. Tech.*, **65**, 525 (2005).
 24. S. H. Yun, D. Cho, J. Kim, S. Lim, G. W. Lee, M. Park, and S. S. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1591 (2003).