

## 폐양모/폴리프로필렌 복합재료의 기계적 특성 및 충격강도에 미치는 폐양모섬유의 알칼리처리 또는 실란처리 영향

김기현<sup>1,2</sup> · 조동환<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>금오공과대학교 고분자공학과 · <sup>2</sup>애경 코스파㈜  
(2017년 7월 21일 접수, 2017년 9월 6일 수정, 2017년 9월 12일 채택)

### Influence of Alkali or Silane Treatment of Waste Wool Fiber on the Mechanical Properties and Impact Strength of Waste Wool/Polypropylene Composites

Kihyun Kim<sup>1,2</sup> and Donghwan Cho<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,  
Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea

<sup>2</sup>Aekyung Kospa Corporation, Gimcheon, Gyeongbuk 39541, Korea

(Recived July 21, 2017; Revised September 6, 2017; Accepted September 12, 2017)

**요약:** 천연섬유강화 복합재료에서 여러 가지 섬유표면 개질을 통해서 천연섬유와 고분자매트릭스 사이에 계면접착과 복합재료 특성을 향상시키고자 하는 많은 연구 노력이 있었다. 본 연구에서는 폐양모섬유 강화 폴리프로필렌 매트릭스 복합재료를 압축성형공정 방법으로 제조하였고, 그들의 기계적 특성 및 충격 특성을 분석하였다. 그 결과, 폐양모/폴리프로필렌 복합재료의 인장 및 굴곡 특성 그리고 충격강도는 수산화나트륨(NaOH)을 이용한 알칼리처리와 3-glycidylpropylsilane(GPS)을 이용한 실란처리와 같은 처리매체에 크게 의존하였다. 실란처리를 한 폐양모섬유를 포함한 복합재료는 알칼리처리를 한 폐양모섬유를 포함한 것보다 더 우수한 기계적 특성과 충격저항성을 나타내었다. 복합재료 파단면은 특성 증가가 폐양모섬유와 폴리프로필렌 매트릭스 사이에 계면결합의 향상에 의한 것임을 정성적으로 뒷받침해주었다.

**Abstract:** In a natural fiber-reinforced composite material, many studies have been devoted to improving the interfacial adhesion between natural fiber and polymer matrix and the composite properties through various fiber surface modifications. In the present study, waste wool-reinforced polypropylene matrix composites were fabricated by compression molding and their mechanical and impact properties were characterized. As a result, the tensile and flexural properties and the impact strength of waste wool/polypropylene composites strongly depended on the treatment medium, alkali treatment with sodium hydroxide (NaOH) and silane treatment with 3-glycidylpropylsilane(GPS). The composite with waste wool by silane treatment exhibited higher mechanical properties and impact resistance than that by alkali treatment. The fracture surfaces of the composites support qualitatively the increased properties, showing the improved interfacial bonding between the waste wool and the polypropylene matrix.

**Keywords:** Waste wool fiber, Polypropylene, Surface treatment, Natural fiber composite, Properties

<sup>†</sup>Corresponding author: Donghwan Cho (dcho@kumoh.ac.kr)

## 1. 서 론

바이오복합재료(biocomposite)이라고도 불리는 천연섬유강화 고분자복합재료(Natural fiber-reinforced polymer composite)는 일반적으로 보강섬유로서 천연섬유와 매트릭스로서 비생분해성 또는 생분해성 고분자매트릭스로 구성되어 있다[1,2]. 이러한 복합재료에 관한 연구는 1990년대부터 본격적으로 시작되어 현재 선진국을 중심으로 여러 나라에서 많은 연구가 진행되고 있으며, 다음과 같은 장점 때문에 학계 및 산업계의 관심이 증가되고 있다[3-5]. 첫째, 친환경 천연섬유의 사용으로 환경문제 경감에 기여한다. 둘째, 고분자매트릭스수지의 선택에 따라 재활용이 가능할 수 있다. 셋째, 천연섬유의 비중이 유리섬유의 약 1/2로 부품의 경량화를 꾀할 수 있다. 넷째, 천연섬유는 자연에 매우 풍부하여 복합재료의 출발 소재 비용 부담을 줄여줄 수 있다. 다섯째, 식물성 천연섬유는 재배과정에서 산소를 발생하고 이산화탄소를 저감시키므로 천연섬유 사용은 지구환경에 도움이 된다. 여섯째, 천연섬유는 인체와 작업환경에 안전하다. 그러나 천연섬유는 다음과 같은 점을 고려하여 사용하여야 하며, 복합재료의 물성 향상을 위하여 개선될 부분이 있다. 첫째, 천연섬유강화 고분자복합재료를 성형할 때 고분자수지의 성형온도에 따라 천연섬유는 열에 의해 영향을 받을 수 있어 성형가공온도의 범위에 제한이 있다. 둘째, 복합재료를 구성하고 있는 섬유-수지 사이의 계면접착력의 향상과 기계적 특성의 증대를 위해서 천연섬유의 표면개질이 필요하다.

천연섬유강화 고분자복합재료에 사용되는 천연섬유로는 줄기로부터 얻어지는 flax(아마), jute(황마), hemp(대마), kenaf(양마) 또는 열매나 잎에서 얻어지는 coir(코이어), banana(바나나)와 같은 식물성 셀룰로스계 산업용 천연섬유가 대부분을 차지하고 있으나[6-9], silk(견섬유)나 wool(양모)과 같이 동물로부터 얻어지는 단백질계 천연섬유도 큰 관심을 받고 있다[10,11]. 그러나 식물성 천연섬유와 비교할 때, 동물성 천연섬유는 충분한 양의 공급이 어렵고 가격이 비싸 복합재료의 보강섬유로서의 활용에 제한이 따른다. 스크랩 양모(scrap wool)이라고도 일컫는 폐양모(waste wool)는 직물산업의 직조과정에서 부산물로 매우 저렴한 가격에 쉽게 얻어질 수 있으며, 바이오 자원 재활용 측면에서도 활용 가치가 있다. 또한 폐양모는 양모의 우수한 결정구조를 지니고 있어 섬유 물성이 뛰어나고 가벼우며 적절한 성형조건에서 수지와 성형성도 좋다. 따라서 폐양모(waste wool)와 같이 가격이 저렴하고 보강재료로서의 물성도 제공할 수 있으며, 복합재료 성형 시에도 적절하게 적용될 수 있다면 매우 고무적일 것이다.

유리섬유강화 고분자복합재료에서 널리 사용되고 있는 폴리프로필렌(PP)이 천연섬유강화 고분자복합재료에서도 매트릭스수지로 종종 사용되고 있다[12-14]. 특히, PP는 자동차 내·외장 부품소재로서 그 사용량은 자동차부품에 사용되는 전체 열가소성수지의 상당부분을 차지하고 있다[15]. PP는 기계적 특성, 전기적 특성, 내약품성, 내수성 등이 우수하다. 또한 비중이 0.9 정도로 다른 고분자수지에 비해 낮으며, 가격도 저렴하고, 수지의 재활용이 가능하다. PP가 지니고 있는 여러 장점들은 천연섬유강화 고분자복합재료를 제조하는데 있어 소재공급, 가격경쟁력, 성형성, 물성 및 다양한 응용가능성 때문에 식물성 천연섬유와 PP 매트릭스로 이루어진 복합재료에 대한 많은 연구결과가 보고된 바가 있다[15-17]. 그러나 본 연구에서 다루고 있는 동물성 천연섬유, 특히 폐양모 섬유를 이용한 복합재료에 대한 연구는 일부 보고[18,19]되고 있으나 폐양모섬유를 활용하여 복합재료를 연구한 논문은 매우 드물다[20].

일반적으로 섬유와 매트릭스 사이의 강한 계면접착은 고분자복합재료의 우수한 특성을 얻는데 중요한 역할을 한다. 기존 복합재료에서와 같이, 천연섬유강화 고분자복합재료에서도 이 개념은 그대로 적용된다. 따라서, 여러 해 동안 친수성인 천연섬유의 표면을 변화시켜 고분자수지와 계면결합력을 높이고, 나아가서는 복합재료의 기계적 특성을 향상시키기 위한 많은 연구가 수행되어 왔다[18-21→21-24]. 천연섬유의 표면을 변화시키는 방법에는 크게 화학적 개질(chemical modification)과 물리적 개질(physical modification)이 있다. 두 방법 중 각각의 장점과 단점이 있으나, 공정가격, 공정용이성, 물성향상 효과 등을 고려하여 알칼리처리나 실란처리에 의한 화학적 개질에 대한 연구결과가 많이 보고되고 있다[7,14].

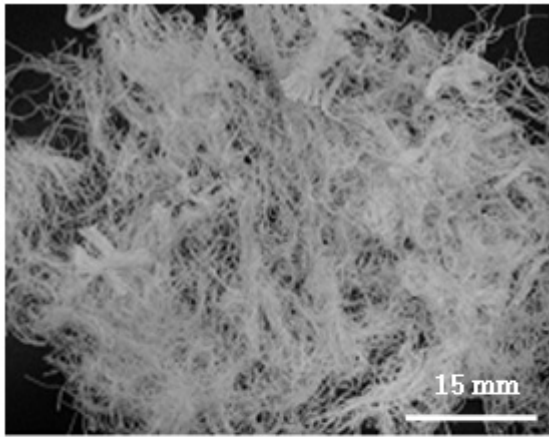
따라서, 본 연구의 목적은 압축성형법을 이용하여 단백질 성분으로 이루어진 동물성 천연섬유이며 산업용 폐기물인 폐양모와 폴리프로필렌으로 구성된 복합재료를 제조하고 그들의 기계적 특성과 충격강도를 조사하는 것이다. 또한 폐양모 천연섬유의 표면을 각각 알칼리용액 또는 실란용액으로 처리하여 복합재료를 제조하고, 복합재료의 인장, 굴곡 및 충격 특성에 미치는 영향을 상호 비교하는 것이다.

## 2. 실험

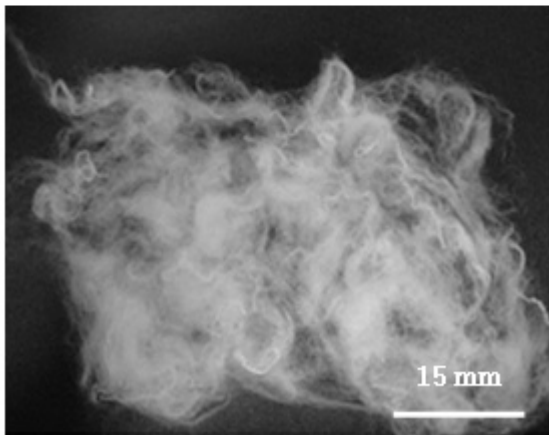
### 2.1. 재료

폐양모는 견직물 제조과정에서 직물의 양끝에서 스크랩(scrap)으로 얻어지는 양모이다.

Figure 1(a) 에서 보여주는 사진은 본 연구에서 사용된 폐양모로 경남 진주에 있는 한국 견직 연구원으로부터 공급받았으며, 통상적으로 스크랩 양모에 포함되어 있는 폴리에스터섬유 가닥들은 실험 전 수작업으로 제거하였다. 본 연구에서 사용된 폴리프로필렌(P-4203 PP Fiber, Kolon Glotech Co, Korea) 섬유는 Figure 1(b) 에 나타난 바와 같이, 불규칙하게 서로 엉켜져 있는 형태를 보이고 있다. PP섬유는 10 denier와 1.5-4.5 g/denier의 tenacity를 갖는다. PP섬유 필라멘트의 평균 길이는 76 mm이며, 직경은 약 20-50  $\mu\text{m}$ 의 범위를 갖는다. 폐양모의 표면처리를 위해 사용한 수산화나트륨(NaOH)과3-glycidylpropylsilane(GPS) [OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]는 Aldrich Chemical Co. 로 부터 구입하였다.



(A)



(B)

Figure 1. Views of waste wool fibers (A) and polypropylene fibers (B) used in this work.

### 2.2. 폐양모섬유 표면처리

알칼리 용액은 1 중량%의 NaOH를 물에 용해하여 준비하였으며, 실란용액은 에탄올과 물의 부피비가 1:1로 구성된 용액에 1 중량%의 GPS를 용해하여 준비하였다. 폐양모의 표면처리를 위해 각각의 용액에 폐양모를 상온에서 2시간 동안 침지시켰다. 표면처리된 폐양모는 pH가 7이 될 때까지 물로 세척한 다음, 100°C의 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후에 사용하였다. 표면처리 전과 후에 폐양모 형태는 전혀 변하지 않았으나, 알칼리처리 후 섬유의 색상이 다소 연한 노란색으로 변하였다. Figure 2에 폐양모에 대한 일련의 표면처리 과정을 묘사하였다.

### 2.3. 복합재료 제조

폐양모와 PP섬유는 성형공정 전에 100°C의 오븐에서 약 12시간 동안 건조되었다. 섬유/수지 함량비에 따라 폐양모와 PP섬유를 계량하고 수작업으로 두 섬유가 균일하게 섞일 수 있도록 혼합하였다. 폐양모 대비 PP섬유의 함량은 40 중량%였다. 준비된 혼합섬유를 150 mm×100 mm 크기의 금형에 채워 넣고, hot-press를 사용하여 압축성형 방법으로 복합재료를 제조하였다. 압축성형 중 성형온도까지 가열하는 동안 금형과 금형 주변의 온도 차이에 의한 온도구배가 발생하지 않도록 세라믹 내열솜으로 금형을 충분히 감싼 다음 공정을 수행하였다. 압축성형공정은 금형을 180°C에서 5분 동안 유지한 후, 5분 동안 1000 psi의 압력을 가하면서 행하였다. 성형공정 동안 용융된 PP섬유는 폐양모 섬유 내에 충분히 함침되었다. 가해진 1000 psi는 금형이 상온까지 냉각될 때까지 계속 유지하여 주었으며, 용융되어 함침된 PP섬유는 냉각과정에서 고형화되어 PP 매트릭스로 전환되었다. 최종적으로 폐양모 섬유가 무작위 방향으로 배향된 150 mm×100 mm×5 mm 크기의 무질서(random) 형태의 폐양모/PP 복합재료가 얻어졌다.

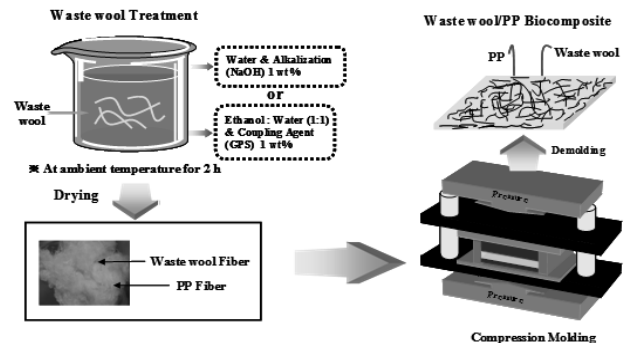


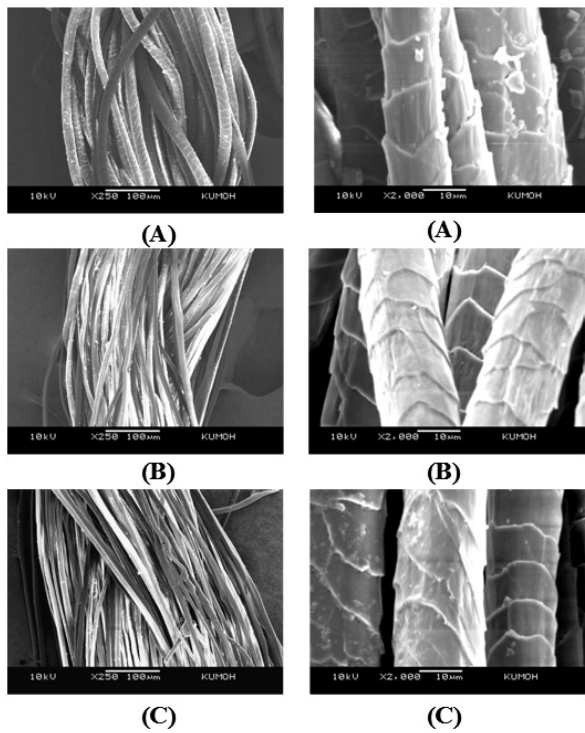
Figure 2. Fabrication procedure of waste wool/PP composites by compression molding.

**2.4. 특성분석**

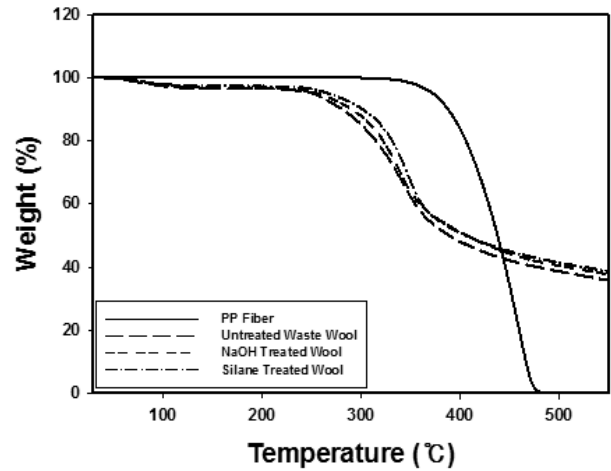
PP섬유, 표면처리 하지 않은 폐양모, 알칼리처리와 실란처리된 폐양모에 대한 열안정성과 열에 따른 중량 변화를 조사하기 위하여 열중량분석기 (thermogravimetric analysis, TGA Q500, TA Instruments)를 사용하였으며, 각 시료에 대하여 질소분위기에서 분당 20°C의 승온속도의 동일한 조건에서 수행하였다.

PP와 복합재료의 굴곡특성은 ASTM D790M-86에 의거하여 3점 굴곡시험 방법으로 만능시험기(universal testing machine: UTM, Instron 4467)를 사용하여 측정하였다. 시편의 span-to-depth 비율은 16이었으며, 30 kN의 load cell을 사용하였다. Crosshead speed는 0.85 mm/min였다. 시편의 크기는 길이 100 mm, 너비 12 mm, 두께는 5 mm였다. 각 복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률의 평균값은 10개의 시편으로부터 얻었다.

PP와 복합재료의 인장특성은 DIN 53455 규정에 의거하여 만능시험기(universal testing machine: UTM, Instron 4467)를 사용하여 측정하였다. Gage length는 100 mm였으며, 30 kN의 load cell을 사용하였다. Crosshead speed는 10 mm/min였다. 시편의 크기는 길이 150 mm, 너비 15 mm, 두께는 5 mm였다. 각 복합재료의 인장강도와 인장탄성률의 평균값은 10개의 시편으로부터 얻었다.



**Figure 3.** SEM images of waste wool fibers (A) untreated, (B) NaOH-treated, and (C) GPS-treated.



**Figure 4.** TGA curves measured in N<sub>2</sub> for PP fiber and untreated, NaOH-treated, and GPS-treated waste wool fibers.

PP와 복합재료의 충격강도는 ASTM D256에 의거하여 Izod 모드의 충격시험기(Tinius Olsen, Model 892)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 21.6 J의 충격에너지가 610 mm의 충격 길이에서 3.46 m/s의 속도로 가해졌다. 시편크기는 길이 62.5mm 너비 12.7 mm, 두께 12.7 mm로 notch가 없는 상태에서 시험을 수행하였다. 각 조건의 복합재료마다 10개를 측정하여 평균값으로부터 충격강도 값을 얻었다.

표면처리에 따른 폐양모 섬유 표면과 복합재료의 파단면은 주사전자현미경(scanning electron microscope: SEM, JEOL JSM)을 사용하여 관찰하였다. 현미경 관찰 전에 천연섬유에 전도성을 부여하기 위하여 일정시간 동안 스퍼터링(sputtering) 방법으로 섬유표면을 백금(Pt)으로 코팅하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 폐양모섬유 표면과 열안정성**

Figure 3은 NaOH 1 중량%와 GPS 1 중량%로 각각 폐양모를 처리하기 전과 후의 섬유표면을 비교한 결과이다. 폐양모 섬유의 표면은 단백질로 이루어진 섬유에서 전형적으로 관찰되는 스케일(scale) 형상의 미세 구조를 보여준다. Figure 3 좌측의 250배율의 사진을 비교하면, 처리한 폐양모섬유의 표면이 처리하지 않은 것의 표면과 뚜렷한 차이가 있음을 확인할 수 있다. 처리하지 않은 폐양모섬유의 표면에는 불순물과 같은 이물질이 있음이 관찰되었다. 표면처리 후에도 스케일 구조는 유지하고 있으나, 스케일 마디 부분은 표면처리 전보다 smooth한 형태를 나타내었다. 양모섬유는 알칼리에 약해 약 1 wt% 농도의 NaOH 처리에 의해

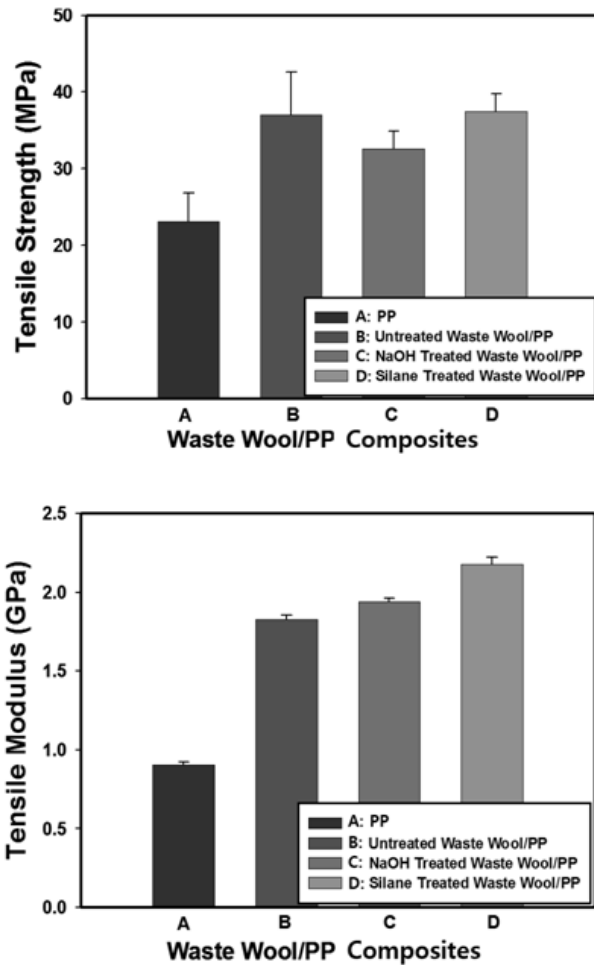


Figure 5. Tensile strengths (top) and moduli (bottom) for waste wool/PP composites with different surface treatments of waste wool fiber.

섬유표면이 손상되거나 단백질계 섬유에서 전형적으로 나타나는 표면의 scale 형상이 무너질 수 있다. 또한, 실란화합물 GPS는 약 알칼리 성격을 띠고 있어 1 wt% 농도의 실란용액으로 양모를 처리한 경우에도 표면의 scale 형상이 다소 무너진 것을 볼 수 있다.

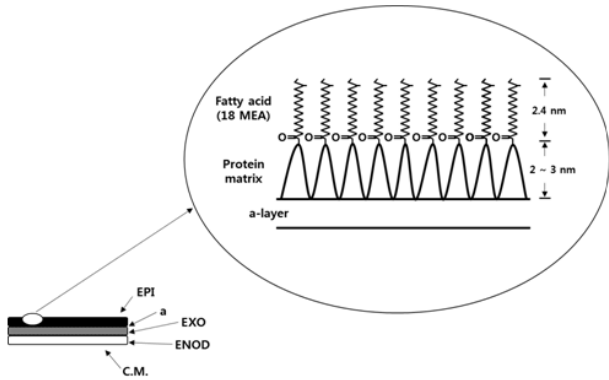
Figure 4는 처리하지 않은 폐양모와 NaOH와 GPS로 각각 처리한 폐양모에 대한 열안정성을 보여주는 TGA 결과이다. PP섬유가 폐양모섬유보다 약 440°C 이전의 온도영역에서 우수한 열안정성을 보여주었다. 폐양모섬유를 측정에 사용하기 전에 미리 건조하였음에도 불구하고 약 100°C 이전부터 발생하는 중량감소는 폐양모에 본질적으로 존재하고 있는 물분자의 증발로 인한 것으로 판단된다. 폐양모섬유의 열안정성은 표면처리에 의해 약 250°C 이후에 다소 향상되었다. 이는 폐양모 섬유 표면에 존재하고 있는 weak boundary layer 및 표면 불순물이 표면처리에 의해 제거되었기 때문인 것으로 여겨

진다. 폐양모섬유를 NaOH로 처리한 경우보다 GPS으로 처리한 경우의 열안정성이 다소 높게 나타났다. 이와 같은 알칼리처리 또는 실란처리에 의한 폐양모의 열안정성 거동은 이전의 연구에서 식물성 천연섬유의 표면처리가 열안정성에 미치는 결과와 유사하였다[25].

### 3.2. 인장특성

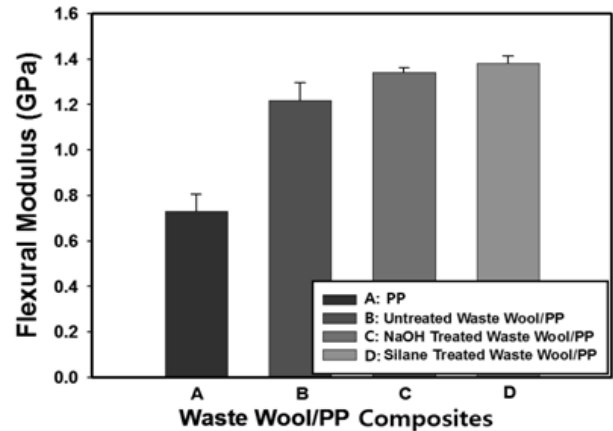
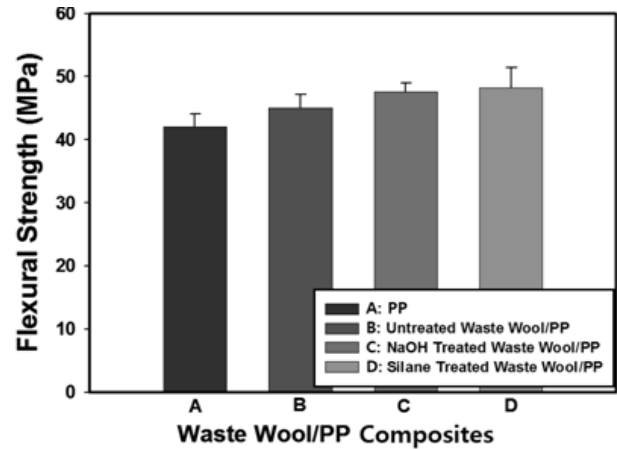
Figure 5에 PP coupon과 폐양모/PP 복합재료의 인장강도와 인장탄성률을 비교하였다. NaOH로 표면처리를 한 폐양모섬유를 사용하여 제조한 복합재료의 인장강도는 처리하지 않았을 때보다 오히려 감소하였다. 그 이유는 폐양모섬유의 표면이 NaOH 처리에 의해 다소 영향을 받아 섬유의 강도가 다소 감소하였기 때문인 것으로 여겨지며, 이러한 현상은 이전의 연구[17]에서 식물성 천연섬유에서 NaOH 처리에 의해 인장강도가 감소한 현상과 유사한 결과이다. 반면, GPS로 처리한 경우에는 복합재료의 인장강도는 처리하지 않은 경우와 매우 비슷한 값을 나타낸 것으로 보아, 실란처리에 의한 섬유표면의 영향은 알칼리처리의 경우보다 상대적으로 적은 것으로 보여진다. 특히 실란처리한 복합재료의 인장탄성률은 처리하지 않은 복합재료보다 약 19% 가량 향상되었다.

보다 구체적으로 설명하면, 섬유강화 고분자복합재료에서 섬유가 보강재 역할을 하지만 인장강도는 섬유표면의 미세결함이나 damage 등에 의해 크게 영향을 받으며, 인장탄성률은 복합재료를 구성하는 매트릭스 내 섬유의 분포 그리고 섬유의 배향에 의해 주로 영향을 받는다. 즉 복합재료의 인장강도는 섬유표면의 미세결함이나 damage 등에 의해 감소될 수 있다. 특히 식물성 및 동물성 천연섬유의 경우에 그러한 경향은 더욱 크다. 앞서 언급한 바와 같이, 양모섬유는 알칼리에 약해 약 1 wt% 이상의 농도의 NaOH처리에 의해 섬유표면이 손상되거나 단백질계 섬유에서 전형적으로 나타나는 표면의 scale 형상이 다소 무너질 수 있으며, 이는 매트릭스와의 기계적 상호결속 (mechanical interlocking)을 저하시키는 원인을 초래할 수 있다. 진한 농도, 높은 온도의 알칼리용액에서 일정시간 동안 노출될 경우 양모는 용해될 수 있다고 알려져 있다 [26]. 따라서 본 연구에서 사용한 1.0 wt% NaOH의 알칼리용액은 폐양모섬유의 표면을 다소 손상시켰을 것으로 여겨진다. 결과적으로 이러한 현상이 복합재료의 인장강도를 감소를 야기하였을 것으로 판단된다. 폐양모섬유/PP 복합재료의 인장탄성률은 섬유표면의 미세손상에 의해 크게 영향을 받지 않는다. 이는 알칼리처리에 의해 폐양모섬유의 표면이 원상태와 비교하여 다소 손상되었어도 복합재료의 인장탄성률은 크게 영향을 받지 않기 때문이다. 복합재료의 PP 매트릭스 내에 분자 배향성이 있는 양모섬유가 random형태로 비교적 균일하게 분포되어 있어 인장



**Figure 6.** The architecture of the cuticle with individual layers consisting of wool fiber. The epicuticle layer is zoomed[27].

탄성을 증가에 충분히 기여하였다고 본다. 또한, 케라틴 성분으로 구성된 양모섬유를 묽은 농도의 NaOH 용액으로 처리하면 carbonyl 기에 의해 수소가 이탈하여 α-아미노 아크릴산을 생성하면서 lanthionine 결합을 형성한다[26]. 알칼리 농도가 진하거나 처리온도가 높으면 peptide 사슬 자체가 절단되기도 한다. NaOH로 처리한 폐양모섬유를 사용하여 제조한 복합재료의 인장강도가 감소된 반면, 알칼리 처리에 의해 형성된 화학결합들이 양모와 실란화합물 그리고 PP 매트릭스 사이의 결합을 증가시켜 복합재료의 인장탄성률 및 굴곡특성 등 다른 기계적 특성의 향상에 기여하였을 것으로 해석된다. GPS에 의한 실란처리의 경우에 인장특성 변화에 대한 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. GPS는 약 알칼리 성격을 띠고 있어 앞서 언급한 바와 같이, 1 wt% 농도의 실란용액에 폐양모섬유를 노출하였을 때 표면의 scale 형상이 다소 무더진 것을 Figure 3C를 통해서 알 수 있다. 이는 NaOH 처리의 경우와 유사하게 양모섬유와 PP 매트릭스 사이의 상호 결속력의 감소에 다소 영향을 미칠 수 있다. 양모섬유는 형태학적으로 약 90%의 cortex(내섬유)와 약 10% 정도의 cuticle (표피-scale 포함) 그리고 cortex 내부중심에 medulla로 이루어져 있다. Cuticle은 cortex를 감싸고 있으므로 cuticle 구조는 섬유의 표면 상태와 매우 밀접한 관계가 있다[27]. Figure 6은 cuticle의 구조의 양상을 묘사하고 있다. Cuticle의 바깥 층으로부터 안쪽으로 epicuticle(EPI), a 층, exocuticle(EXO) 그리고 endocuticle(ENDO) 4개의 층으로 구분된다. 그 아래 층은 cell membrane(CM)으로 구성되어 있다. 이 중 epicuticle 층은 케라틴(keratin)으로 이루어진 양모섬유의 표면에 가장 영향을 주는 층이다. 그 층의 내부는 hydrophilic protein matrix, 외부는 protein matrix와 ester 결합을 하고 있는 hydrophobic acid(18-methy eicosanoic acid: 18 MEA)으로 구성되어 있다. 수많은 ester 결합들과 단백질의 amide기들이 GPS에 존재하는 silanol(-SiOH)기와 화학결합을 형성하



**Figure 7.** Flexural strengths (top) and moduli (bottom) for wastewool/PP composites with different surface treatments of waste wool fiber.

고, 또한 GPS 사슬의 다른 한 쪽에 존재하는 산소가 PP와 결합하여 복합재료를 구성하고 있는 폐양모섬유와 PP 매트릭스 사이의 결합력 향상에 기여한 것으로 여겨진다. 따라서 앞서 기술한 바와 같이, 알칼리처리가 양모섬유의 표면을 다소 손상시켜 인장강도를 낮추는 원인을 제공하였으나, 다른 한편으로는 양모섬유의 표피층에 존재하는 ester linkage와 protein의 amide기들이 NaOH의 OH와 화학결합을 형성하여 양모섬유-PP 사이의 계면결합력 향상에도 기여하여, 결과적으로 복합재료에서 인장강도의 저하가 더 크게 발생하는 것을 어느 정도 억제하였을 것으로 판단된다.

### 3.3. 굴곡특성

NaOH와 GPS로 처리한 폐양모섬유를 사용하여 제조한 복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률이 표면처리를 전혀 하지 않은 폐양모섬유로 제조한 복합재료보다 더 높았으며, GPS로 처리한 경우에 복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률 모두 NaOH로 처리한 경우보다 더 높게

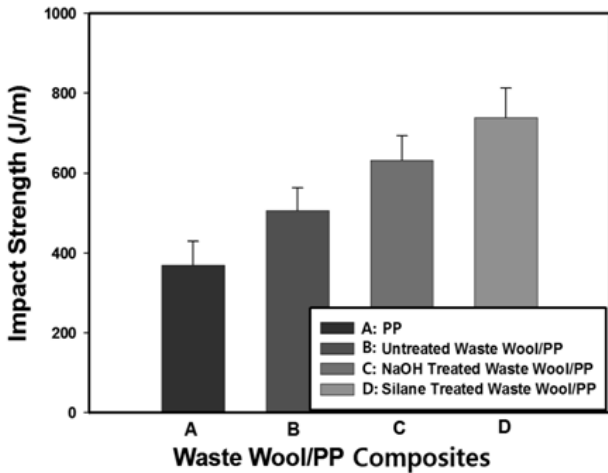


Figure 8. Impact strengths for waste wool/PP composites with different fiber surface treatments of waste wool fiber.

나타났다. Figure 7은 표면처리가 복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률에 미치는 영향을 비교한 것이다. 실란처리의 경우 굴곡강도가 약 14.6%가 증가하였으며, 처리

를 전혀 하지 않은 것에 비해 약 7% 증가하였다. 복합재료의 굴곡탄성률은 폐양모섬유 함량이 40 중량%일 때 PP 대비 약 67%가 증가하였으며, 실란처리에 의해 약 22%가 더 높게, 즉 PP 대비 약 89% 증가하였다. 이는 폐양모의 표면처리에 의해 폐양모섬유와 PP 매트릭스 사이의 계면결합이 증가되어 폐양모의 보강효과를 높여주었기 때문인 것으로 해석된다. 이러한 물성 향상 효과는 알카리처리보다 실란처리를 한 폐양모/PP 복합재료에서 더욱 효과적으로 나타났다.

본 연구에서 굴곡강도와 굴곡탄성률은 복합재료 두께방향으로 3점 하중이 가해지는 조건에서 얻어진 것이다. 따라서 복합재료의 두께방향에 수직으로 작용하는 굴곡하중에 대하여 저항하는 정도가 복합재료의 굴곡특성에 더욱 크게 작용한다. 굴곡시험에서는, 인장시험에서와 달리, 시편의 두께방향에 존재하고 있는 양모섬유와 이들을 둘러싸고 있는 PP 매트릭스가 굴곡하중에 대한 저항성을 부여하는데 더 큰 역할을 한다. 그러므로 알칼리처리 또는 실란처리에 의해 폐양모섬유의 표면에 다소의 손상이 있었어도, 시편의 두께방향에 존재하는 섬유를 둘러싸고 있는 매트릭스가 복합재료에 가해지는 굴곡하중에 저항하는데 기여하여 굴곡탄성률은 물론 굴곡강도의 증가시켰을 것으로 판단된다.

3.4. 충격특성

Figure 8은 PP 및 폐양모/PP 복합재료의 충격강도에 미치는 폐양모섬유의 표면처리 영향을 나타낸 것이다. Izod 모드로 측정된 충격시험 결과, 처리하지 않은 폐양모섬유를 40 중량% 첨가하여 제조한 복합재료의 충격강도가 폐양모섬유가 전혀 포함되지 않은 PP coupon보다 약 37% 증가하였다. NaOH로 처리하였을 경우, PP와 비교하였을 때 충격강도가 약 71% 정도 상승하였으며, 실란처리한 경우에는 약 100%의 향상된 값을 보여주었다. 이는 사슬 말단기에 glycidyl 그룹을 지니고 있는 GPS 실란결합제로 폐양모섬유를 처리하는 것이 복합재료의 충격강도를 증가시키는데 크게 기여한다는 사실을 보여주는 결과이다. 폐양모의 도입으로 PP의 충격특성이 증가된 것은 섬유의 보강효과 때문이다. 표면처리한 경우 나타나는 복합재료 충격강도의 상승은 NaOH 처리와 GPS 처리에 의해 PP 매트릭스와 폐양모섬유 사이의 계면접착력의 향상에 의한 것임을 제시하여 준다. 그리고 GPS 처리가 NaOH 처리보다 복합재료의 섬유-수지 계면접착력 향상에 더 기여하였으며, 이것이 앞서 기술한 복합재료의 굴곡특성과 인장특성 향상에도 영향을 주었을 것으로 판단된다. 또한 PP에 섬유의 유연성이 있는 폐양모섬유의 도입이 복합재료의 충격강도를 더욱 높이는 결과를 가져다 주었을 것으로 여겨진다.

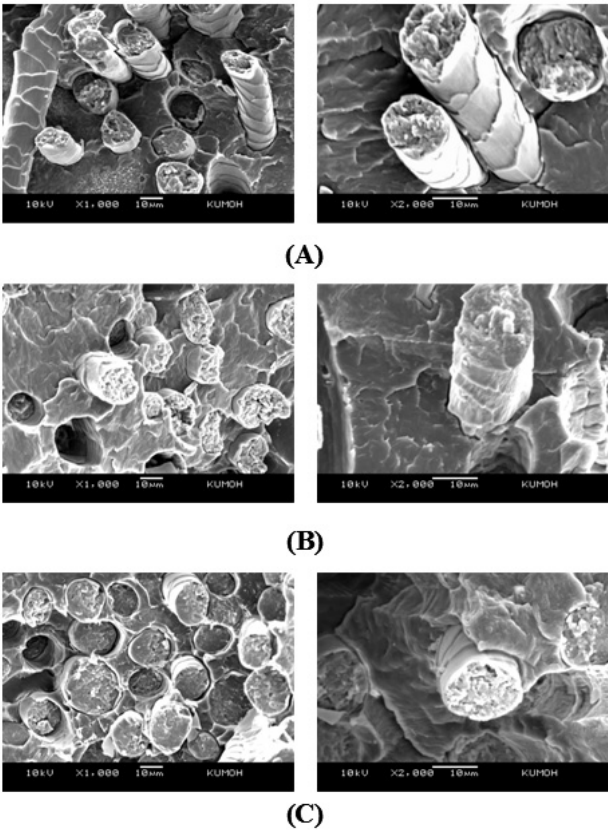


Figure 9. Fracture surfaces of (A) untreated, (B) NaOH-treated, and (C) GPS-treated waste wool/PP composites. (left: 1000×; right: 2000×).

앞서 굴곡특성 결과에서 기술한 바와 같이, 충격시험의 경우에도 충격시편의 두께방향에 수직으로 충격하중이 가해지므로 복합재료의 두께방향에서의 폐양모섬유와 PP 매트릭스의 역할이 유사하게 작용하여 표면처리 유·무에 다른 굴곡특성의 변화와 유사한 경향을 보인 것으로 해석된다.

### 3.5. 파단면

Figure 9는 표면처리 하지 않은 폐양모/PP 복합재료와 NaOH와 GPS로 각각 처리한 복합재료의 파단거동을 보여준다. 사진 (A), (B), (C)의 좌측은 여러 폐양모섬유들이 PP 매트릭스 내에 분포되어 있는 모습이 함께 보일 수 있도록 1000배에서 관찰한 것이고, 우측사진은 폐양모섬유와 PP 매트릭스와의 계면접착 상태를 살펴보기 위하여 2000배에서 관찰한 것이다. 각 섬유를 둘러싸고 있는 PP 매트릭스는 전형적인 열가소성수지의 ductile한 파단면을 나타내었다. 표면처리를 하지 않은 폐양모/PP 복합재료에서 섬유가 pull-out된 현상이 더 두드러졌으며, pull-out 된 섬유길이도 상대적으로 긴 것으로 관찰되었다. 또한, 일부 섬유가 pull-out 되어 매트릭스로부터 빠져 나온 현상도 확인되었다. 섬유와 인접한 PP 매트릭스의 계면을 자세히 보면, 처리하지 않은 경우에 섬유-수지 접착이 잘 이루어지지 않았고, 섬유와 매트릭스 사이에 탈결합(debonding) 현상도 있음이 관찰되었다. 반면, 표면처리된 경우에는 pull-out 된 섬유의 길이가 처리되지 않은 경우보다 상대적으로 짧으며, 섬유-수지 접착상태도 더 양호하였음을 볼 수 있다. GPS로 처리한 경우에는 NaOH로 처리한 경우보다 pull-out 후 매트릭스 속에 남아 있는 섬유의 길이가 매우 짧은 것에 비추어 볼 때, 복합재료 내에서 섬유와 매트릭스 사이의 접착도 잘 이루어졌음이 관찰되었다. 복합재료의 파단면 관찰을 통한 폐양모섬유와 PP 매트릭스 사이의 계면접착 상태에 대한 정성적인 해석은 앞서 보여준 인장특성, 굴곡특성, 충격특성에 대한 정량적 결과를 잘 뒷받침해주고 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 국내 산업체에서 견직물 직조 시 직물의 말단에서 스크랩으로 버려지는 폐양모섬유와 범용 열가소성수지인 폴리프로필렌으로 구성된 폐양모/PP 복합재료를 압축성형 방법으로 제조한 후, 복합재료 제조 전에 행한 폐양모섬유의 표면처리가 복합재료의 기계적, 충격 특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. PP의 기계적 특성과 충격저항성은 PP에 폐양모를 보강섬유로 사용하였을 때 크게 증가하였으며, 폐양모섬유를 각각 1 중량%의 NaOH 또는

3-glycidylpropylsilane(GPS)로 처리하여 사용하였을 때 폐양모/PP 복합재료의 굴곡특성, 인장특성 및 충격특성은 더욱 크게 향상되었다. 이러한 복합재료의 특성 향상은 NaOH 처리와 GPS 처리에 의해 PP 매트릭스와 폐양모섬유를 구성하고 있는 개별 섬유와 PP 매트릭스 사이의 계면접착력 향상에 의한 것임을 제시하여 주었다. 본 연구에서는 그 동안 많은 논문에서 보고된 식물성 천연섬유강화 고분자복합재료의 특성에 미치는 알칼리처리 또는 실란처리의 영향이 동물성 천연섬유인 폐양모에 대하여도 유사한 효과가 있음을 보여주었으며, 알칼리처리와 실란처리 효과를 상호 비교하였다는 점에서 의미가 있다. 아울러, 산업용 폐기물인 폐양모섬유가 천연섬유강화 고분자복합재료의 보강섬유로서 응용 잠재성이 있으며, 적절한 표면처리에 의해 그들의 특성은 더욱 향상될 수 있음을 제시하였다.

## References

1. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 460 (2002).
2. Y. Pang, S. B. Yoon, J. M. Seo, S. O. Han, and D. Cho, *J. Adhes. Interf.*, **6**, 12 (2005).
3. A. K. Monhanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *J. Polym. Environ.*, **1**, 19 (2002).
4. A. N. Netravali and S. Chabba, *Materialstoday*, **April**, 22 (2003).
5. R. Fisher, *Compos. Manufact.*, **March**, 20(2006).
6. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
7. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, and A. Dufresne, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1627 (2007).
8. T. Nishio, K. Hirao, M. Kotera, K. Nakamae, and H. Inagaki, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1281 (2003).
9. K. C. M. Nair, S. Thomas, and G. Groeninckx, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 2519 (2001).
10. S. M. Lee, D. Cho, W. H. Park, S. G. Lee, S. O. Han, and L. T. Drzal, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 647 (2005).
11. S. M. Lee, S. O. Han, D. Cho, W. H. Park, and S. G. Lee, *Polym. Compos.*, **12**, 479 (2005).
12. M. Zampaloni, F. Pourboghra, S. A. Yankovich, B. N. Rodger, J. Moore, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra, *Composites.: Part A*, **35**, 363 (2004).
13. S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and S. Arora, *Composites., Part A*, **35**, 371 (2004).
14. Y. H. Han, S. O. Han, D. Cho, and H. I. Kim, *Compos. Interf.*, **14**, 559 (2007).
15. M. Zampaloni, F. Pourboghra, S. A. Yankovich, B. N. Rodger, J. Moore, A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Composites, Part A*, **38**, 1569 (2007).



16. S. J. Kim, J. B. Moon, G. H. Kim, and C. S. Ha, *Polym. Testing*, **27**, 801 (2008).
17. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Compos. Interf.*, **8**, 313 (2001).
18. L. Conzatti, F. Giunco, P. Stagnaro, A. Patrucco, C. Tonin, C. Marano, M. Rink, and E. Marsano, *Composites: Part A*, **61**, 51 (2014).
19. R. S. Carran, A. Ghosh, and J. M. Dyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42392 (2015).
20. K. Kim, D. Cho, and J. H. Kim, *J. Adhes. Interf.*, **9**, 16 (2008).
21. J. Rout, M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak and A. K. Mohanty, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1303 (2001).
22. K. Goda, M. S. Sreekala, A. Gomes, T. Kaji, and J. Ohgi, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1241 (2003).
23. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, *Fiber Technol. Indus.*, **8**, 378 (2004).
24. S. Huda, T. Drzal, K. Mohanty, and Misra, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 424 (2008).
25. M. Fransesca, T. Manuel, O. Raquel, and F. Marco, *Dental Mater.*, **22**, 1024 (2006).
26. 장병호, 김영석, 하완식, 최영엽, 섬유재료학, 형설출판사 (1999) 5장.
27. C. Popescu and F.-J. Wortmann, in *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications* Ed. J. Müssig, John Wiley and Sons, Ltd, Publication, West Sussex, Chapter, UK (2010).