

홍조류 섬유를 보강재로 사용한 바이오복합재료의 특성

이민우 · 서영범[†] · 한성옥^{*1}
(2007년 12월 19일 접수: 2008년 2월 20일 채택)

Use of Red Algae Fiber as Reinforcement of Biocomposite

Min Woo Lee, Yung Bum Seo[†], and Seong Ok Han^{*1}
(Received December 19, 2007; Accepted February 20, 2008)

ABSTRACT

Biocomposite was fabricated with biodegradable polymer and natural fiber that has potential to be used as replacement for glass fiber reinforced polymer composite with the benefits of low cost, low density, acceptable specific strength, biodegradability, etc. Until now, mostly natural cellulosic fibers on land have been used as reinforcement for biocomposite. The present study focused on investigating the fabrication and the characterization of biocomposite reinforced with red algae fibers from the sea. The bleached red algae fiber (BRAf) showed very similar crystallinity to the wood cellulose. It has high stability against thermal degradation (maximum thermal decomposition temperature of 359.3 °C) and thermal expansion. Biocomposites reinforced with BRAf have been fabricated by a compression molding method and their mechanical and thermal properties have been studied. The storage modulus and the thermomechanical stability of PBS (polybutylenesuccinate) matrix are markedly improved by reinforcing with the BRAf. These results indicate that red algae fiber can be used as an excellent reinforcement of biocomposites, which are sometimes called as "green-composites" or "eco-composites".

Keywords : red algae fiber, biodegradable polymer, green or eco-composite, thermal properties, mechanical properties

1. 서론

석유화학 및 고분자화학의 발전에 따라 기존의 나

무, 철강 등의 천연소재의 대용품으로 합성플라스틱이 개발되어, 저렴한 가격, 낮은 비중, 뛰어난 성형성 등으로 큰 인기를 끌게 되어 더 이상 플라스틱이 없는 세상

• 충남대학교 임산공학과 (Dept. of Forest Products, Chungnam National Univ., Daejeon, Yuseong-Gu, Gung-Dong, 220, Republic of Korea)

*1 한국에너지연구원 (Nano-Materials Research Centre, Korea Institute of Energy Research, Jang-Dong, Yuseong-Gu, 305-343, Daejeon, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail : ybseo@cnu.ac.kr

은 상상할 수조차 없게 되었다. 하지만 최근 세계적으로 기후변화협약, 환경규제 강화 등 환경보호에 대한 관심이 날로 고조되고 있으며 국내에서도 환경보호를 위한 하나의 방안으로서 에너지절약과 환경친화특성이 큰 에너지 신소재 연구개발을 추진하고 있다. 에너지 절약과 환경친화특성이 큰 신소재는 재료개발에 사용되는 원재료가 환경 친화적이거나 개발된 제품을 응용분야에 적용하였을 때 환경오염을 감소시킬 수 있거나 또는, 폐기할 때 CO₂ 발생 등 환경오염물질의 배출이 적은 재료라고 할 수 있다.¹⁻³⁾

섬유강화복합재료 (FRP: Fiber Reinforced Polymer composite)는 고분자 폴리머에 섬유를 보강재로 사용한 기능성 복합재료로서 지금까지 주로 사용되고 있는 섬유강화복합재료의 보강재로는 유리섬유, 탄소섬유 및 아라미드섬유와 같은 합성고분자 섬유이다. 이들은 모두 자연 환경에서 거의 영구적으로 분해가 되지 않기 때문에 그 폐기물은 환경오염 면에서 큰 문제로 대두되고 있다. 각종 섬유강화복합재료는 세계적으로 2000년에는 500만 톤 이상이 사용되었으며, 이 중에서 80% 이상이 유리섬유를 사용한 복합재료이다. 이러한 문제에 따라 여러 선진국의 산업체들은 소재의 공급원을 천연소재 및 농작물 자원을 바탕으로 하는 환경친화소재로 대체하려는 노력을 기울이고 있다.⁴⁻⁵⁾

천연섬유강화복합재료라고도 불리는 바이오복합재료 (Biocomposite)는 보강재로 천연섬유 (Natural fiber)를 사용하고 매트릭스(Matrix) 수지로는 생분해성 고분자를 사용하여 일부 또는 완전한 생분해 능력을 갖추고 있는 소재를 일컫는다. 바이오복합재료의 보강

재로 사용되는 천연섬유는 기존의 범용 보강섬유에 비해 가격이 저렴하고, 밀도가 낮으며, 인성이 좋고, 비강도가 우수하고, 에너지 회수율이 높으며, 인체에 무해하다는 등 많은 장점을 가지고 있다. 특히 바이오복합재료의 가장 큰 장점은 환경 친화적이고 생분해성이 좋다는 점이다. 이러한 바이오 복합재료는 현재 자동차 부품소재, 전자부품소재 및 건축내장용 소재로 실용화되고 있거나, 성능향상 및 새로운 응용분야로의 확대를 위하여 연구개발을 활발하게 진행하고 있다. 일례로 일본의 닛뽀전기 (NEC)와 유니티카 (Unitica)는 비 목재 섬유인 케나프를 보강섬유로 사용하여 열 저항 특성과 탄성률이 크게 증가된 복합재료를 개발하여 휴대전화의 하우징 및 전자부품의 소재로 활용하는 기술을 개발 및 실용화하였으며, 또한 대나무 섬유를 보강재로 한 폴리프로필렌 복합재료가 독일 다임러 크라이슬러사의 메르세데스벤츠 A 클래스 (three-door)의 하부에 외장재로서 처음 사용한 것이 2005년 9월에 발표된 바 있다 (Fig. 1). 미쯔비시자동차는 아이찌현 산업기술연구소와 함께 생분해성 폴리머인 Poly (butylene succinate)에 대나무 섬유를 보강재로 사용한 자동차 내장용 재료를 개발하였으며, 이 제품은 2007년에 출시 예정인 새로운 개념의 자동차에 사용될 것이다.⁶⁾

본 연구에서는 바이오복합재료의 천연섬유 보강재로서 주를 이루고 있는 육지식물의 비 목재섬유인 케나프, 헤네켄과 목재섬유인 활엽수 펄프와 함께, 현재 기능성 종이의 제조를 위한 펄프의 원료로서 연구를 활발히 진행하고 있는 바다 식물의 한 종류인 홍조류펄프를 이용한 바이오복합재료를 제조하여 그 열적기계적 특



Fig. 1. Practical using of bio-composite reinforced with natural fibers.(Housing of mobile phone and interior materials of automobiles.)

성을 비교·분석하였다.⁷⁾

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

생분해성고분자 매트릭스로 사용된 Poly(butylene succinate) (PBS)는 (주)이래화학에서 제조된 Enpol G-4500 제품을 사용하였다. 펄프 형태의 PBS의 용융 흐름지수 (melt flow index)와 용융온도는 각각 29 g/min, 115°C이며, 보강재와의 분산향상을 위해 가정용 믹서로 분쇄 후 80°C 건조기에서 24시간동안 건조하여 밀봉보관 후 사용하였다.

천연섬유 보강재로 사용된 홍조류는 제주도산 우뭇가사리로서 (주)폐가서스 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 밀봉보관 후 사용하였다. 또한 표백되지 아니한 홍조류 펄프는 RAF (red algae fiber)로 명명하여 사용하였다.

홍조류펄프의 결정성을 비교·분석하기 위해 사용된 셀룰로오스 분말은 Aldrich 사의 Crystalline cellulose powder를 사용하였다.

홍조류펄프와 다른 목재펄프와 비목재펄프를 비교하기 위하여 비목재펄프로는 kenaf 인피섬유를 약 2.5 cm 로 자른 것과 약 1 mm 로 자른 두 가지 시편을 각각 사용하였고, 목재펄프로는 활엽수 표백펄프를 고해하지 않고 그대로 사용하였다. Kenaf 2.5 cm 섬유와 활엽수 섬유는 중량대비 30%를 첨가하였고, kenaf 1 mm 섬유와 홍조류 섬유는 중량대비 각각 50%씩 첨가하여 바이오 복합재료를 제조하였다. kenaf 2.5 cm 섬유는 30% 이상 첨가가 어려웠다.

2.2 실험방법

2.3.2 홍조류섬유의 특성 분석

2.3.2.1 홍조류섬유의 형태 관찰

홍조류섬유의 형태 및 길이를 광학비디오현미경 (Optical video microscope; Alphastec, ICS-305B, Korea)을 이용하여 일반 목재펄프와 비교·관찰하였다.

2.3.2.2 홍조류섬유의 결정성 분석

XRD (Rigaku-D/MAX 2000, Ultima+, Japan) 측정 장치를 이용하여 홍조류섬유의 결정성을 분석하였다.

2.3.2.3 홍조류섬유의 열안정성 분석

열분해온도를 통한 홍조류섬유의 열안정성 분석을 위해 Thermogravimetric analyzer (TGA Q-500, TA Instruments)를 사용하였다. 열분해가 일어나는 샘플의 주위는 질소분위기로 유지(100 ml/min)하였고, 10°C/min의 승온 속도로 500°C까지 진행되었다.

2.3.3 홍조류섬유 보강 복합재료의 특성 분석

2.3.3.1 복합재료의 제조

건조 후 밀봉보관된 PBS와 홍조류섬유를 가정용믹서에 함께 넣어 기계적으로 혼합한 후 이를 금속몰드와 프레스를 사용하는 압축성형방법 (compression molding)에 의해 복합재료를 제조하였다. 제조된 복합재료의 크기는 50 mm×50 mm이며, 열적 및 기계적 특성 분석을 위해 정밀절단기 (precious table saw)를 이용하여 시편을 제작하였다.

2.3.3.2 홍조류섬유 보강 복합재료의 동역학적 특성 분석

홍조류섬유 및 일반 목재·비 목재 보강 복합재료의 동역학적 특성은 Dynamic mechanical analyzer (DMA Q-800, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. 이 실험에서는 제조된 복합재료의 온도별 저장탄성률을 확인하였다.

2.3.3.3 홍조류섬유 보강 복합재료의 열안정성 분석

홍조류섬유 및 일반 목재·비 목재 보강 복합재료의 열안정성 분석은 Thermomechanical analyzer (TMA Q-400, TA Instruments)를 이용하여 시행하였다. 이 실험에서는 복합재료의 열적 안정성을 열팽창계수 (CTE; coefficient of thermal expansion)로 환산하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 홍조류섬유의 특성 분석

3.1.1 홍조류섬유의 형태 관찰

홍조류섬유의 형태를 광학비디오현미경으로 관찰

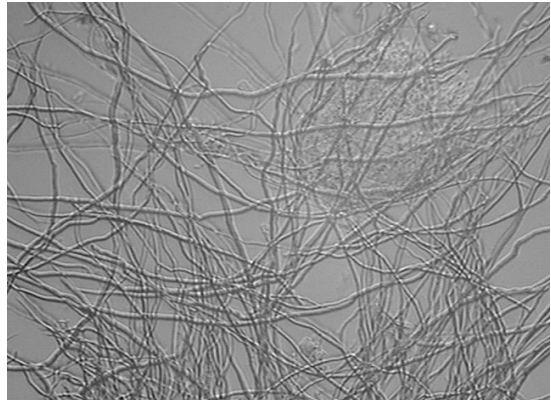
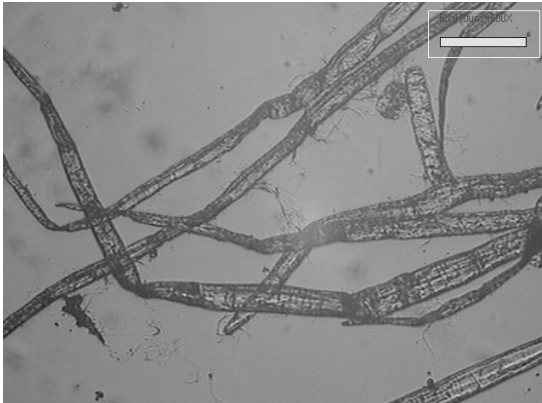


Fig. 2. Optical microscope photograph of the hardwood pulp(left) and the bleached red algae fibers (right). ($\times 600$)

Table 1. Difference of fiber length and width between the wood fiber and red algae fiber

	length(mm)	width(μm)
softwood fiber	3~4	30~50
hardwood fiber	1~2	15~30
red algae fiber	0.5~1	2~4

한 결과를 Fig. 2와 Table 1에서 나타내었다. 홍조류 섬유는 일반 목재섬유에 비해 섬유장은 2~8배, 섬유폭은 약 10배정도로 가늘고 짧다. 또한 홍조류섬유는 이러한 가늘고 짧은 섬유의 형태가 거의 일정하기 때문에 매트릭스와의 결합에 있어서 비 목재섬유나 목재섬유보다 큰 비표면적을 가질 수 있음을 확인할 수 있었다.

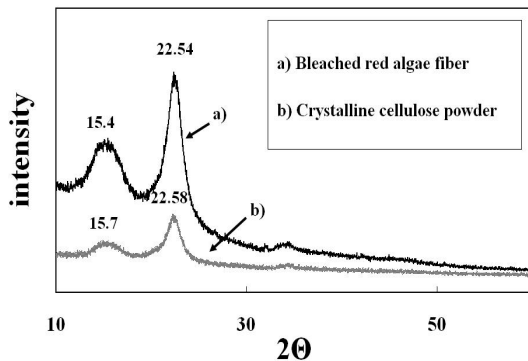


Fig. 3. XRD pattern bleached red algae fiber, and crystalline cellulose powder.

3.1.2 홍조류섬유의 결정성 분석

Fig. 3에서 보는 바와 같이 X-선 회절을 통한 홍조류 섬유들의 2 θ 값은 15.4와 22.5부근에서 확실한 피크를 보였다. 이는 crystalline cellulose powder의 2 θ 값과 일치하며, 이에 따라 홍조류섬유의 결정성은 셀룰로오스와 매우 유사함을 알 수 있었다.

3.1.3 홍조류섬유의 열안정성 분석

홍조류섬유의 열분해 온도는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 355.66 $^{\circ}\text{C}$ 로서 353.81 $^{\circ}\text{C}$ 인 셀룰로오스에 비해 높다. 반면 홍조류 원료는 섬유를 둘러싸고 있는 점액질 물질에 의한 영향으로 311.84 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 넓게 열분해

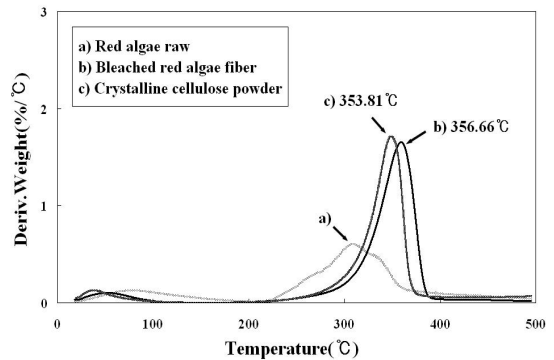


Fig. 4. DTG thermograms showing the thermal stability of red algae raw materials, bleached red algae fiber, and crystalline cellulose powder.

되는 특성을 보였다. 홍조류섬유가 셀룰로오스보다 높은 온도에서 열분해 된다는 것은 바다 식물인 홍조류섬유가 목재 셀룰로오스를 기반으로 하는 결정형 셀룰로오스보다 열적으로 더 안정하다는 결과를 보여주었다.

3.2 홍조류섬유 보강 복합재료의 특성 분석

3.2.1 홍조류섬유 보강 복합재료의 동역학적 특성 분석

Table 2는 비목재섬유들과 활엽수 펄프로 보강하여 제조한 복합재료와 홍조류섬유 보강 복합재료의 저장탄성률을 온도에 따라 정리한 것이다. 매트릭스에 비해 섬유를 보강한 복합재료의 저장탄성률이 증가한 것은 자명하며, 특히 홍조류섬유 보강 복합재료가 높은 저장탄성률을 나타냈다. 온도가 상승함에 따라 kenaf 2.5cm의 경우 가장 높은 저장탄성률을 보이고 있지만 실제 바이오복합재료의 제조에 있어서 2.5 m의 길이의 사용은 많은 제한이 있을 수밖에 없다. BRAF와 비슷한 길이로 조정된 kenaf 1mm 샘플의 경우 BRAF보다 낮은 저장탄성률을 Table 2에서 보이고 있다.

3.2.3 홍조류섬유 보강 복합재료의 열안정성 분석

상온 30°C에서 100°C까지 온도상승에 따른 평균 열팽창계수를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 살펴보면 일반적으로 복합재료의 열적 안정성에 있어서 섬유가 보강됨에 따라 열팽창계수가 감소하는 경향을 보였다. 열팽창계수가 감소한다는 것은 열에 의한 복합재료의 두께방향 치수 안정성이 향상된다는 뜻이다.⁵⁾ 특히 홍조류 섬유로 보강한 복합재료의 경우, PBS 매트릭스의 두께 팽창률에 대해 약 50% 감소함을 보였다. 이는 홍조류섬유 보강 복합재료의 이 같은 특성이 열적으로 안정을 요하는 전기·전자 제품의 물성으로서 매우 긍정적

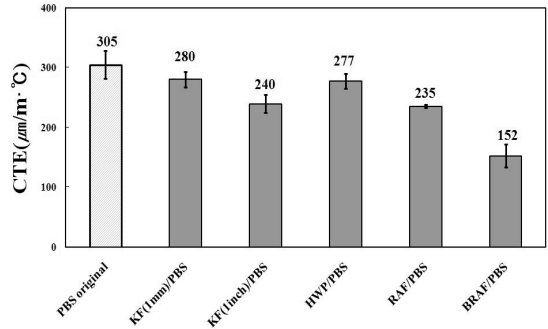


Fig. 5. The thermal expansion coefficient (bottom) showing the thermomechanical behavior of PBS and various natural fiber reinforced biocomposites.

으로 평가될 수 있는 결과였다. Kenaf의 경우 섬유의 길이가 감소함에 따라 열팽창계수의 증가가 나타났다.

4. 결론

석유자원의 고갈 및 환경보호 차원에서 기존과는 다른 에너지를 우리와 가장 가까운 자연에서 찾고자 하는 노력이 늘어나고 있는 지금, 홍조류에서 섬유를 뽑아내어 이를 효과적으로 사용할 수 있다는 것은 매우 획기적인 일이 아닐 수 없다. 비단 홍조류뿐만 아니라, 바다가 가진 무한한 식물자원을 발견하고 이를 이용한다면 그 파급효과는 실로 대단할 것이다.

본 연구에서는 홍조류섬유와 생분해성 고분자 매트릭스를 사용하여 친환경적인 바이오복합재료를 제조하여 그 열적·물리적 성질을 측정 및 분석하였다. 홍조류섬유는 일반목재섬유에 비해 매우 작은 섬유장과 섬유폭을 가졌으며, 그 형태 또한 일정하였다. 홍조류섬유의 결정성은 cellulose와 매우 유사하였으며, 특히 열분해온도는 cellulose보다도 높았다. 홍조류섬유 보강 복합재료의 저장탄성률은 비슷한 길이분포의 kenaf 또는 목재펠프에 비해 높았으며 열에 대한 안정성 및 열팽창에 대한 안정성은 홍조류섬유 보강 복합재료가 매우 뛰어났다. 비슷한 길이의 kenaf와 비교해서는 저장탄성률과 열팽창계수의 안정성이 큰 차이로 우수성을 나타냈다. Kenaf의 길이를 감소시킴에 따라 바이오복합재료의 열팽창계수의 증가하였다.

가늘고 길이가 일정한 홍조류섬유의 특성으로 매트

Table 2. Comparison of the storage modulus of PBS and various natural fiber reinforced biocomposites at a different temperature

	-100°C	0°C	25°C	100°C
PBS	4.28	1.05	0.86	0.49
Kenaf(2.5cm)/PBS	6.46	4.08	3.77	3.06
Kenaf(1mm)/PBS	5.46	2.89	2.64	1.99
HWP/PBS	6.26	3.18	2.77	2.02
RAF/PBS	6.20	2.75	2.41	1.60
BRAF/PBS	7.27	3.38	2.94	2.00

릭스 수지와 뛰어난 분산 및 계면접착을 보이면서 성공적인 홍조류섬유 보강 바이오복합재료를 제조할 수 있었다. 홍조류섬유 보강재는 열팽창이 매우 적고, 크기가 매우 작아서 정밀가공이 필요한 고분자 복합재료에 매우 유용하게 사용될 것으로 전망된다.

이와 같은 결과는 바다 식물의 한 종류인 홍조류의 섬유사용이 복합재료의 보강재로서도 매우 효과적임을 알 수 있었고, 다른 비 목재섬유나 목재섬유와의 Hybrid 복합재료를 제조하여 각각의 특성을 효율적으로 살린다면, 좀 더 향상된 "그린-복합재료" 또는 "eco-composite"을 기대할 수 있을 것이다.

사 사

“본 논문은 2005년도 과학기술부의 재원으로 대덕특구의 특구연구개발사업으로 지원을 받아 수행된 연구임”

인용문헌

1. Cho, D. H., Lee, S. G., Park, W. H., Han, S. O., Eco-friendly biocomposite materials using biofibers, *Comp Sci and Tech* 13(4):460-476 (2002).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. Han, S. O., Han, M. H., 226th ACS National Meeting, PMSE Division, PMSE357 Preprint, September 7-11, New York, USA (2003).
7. 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).