

AKD 처리한 홍조류섬유 보강 바이오복합재료의 특성

이민우 · 박동희 · 서영범[†]

(2011년 5월 10일 접수: 2011년 6월 21일 채택)

Effect of Alkyl Ketene Dimer(AKD) on Red Algae Reinforced Biocomposites

Min Woo Lee, Dong Hui Park and Yung Bum Seo[†]

(Received May 10, 2011: Accepted June 21, 2011)

ABSTRACT

Biocomposites were fabricated with biodegradable polymers and natural fibers. Biocomposites have benefits of low cost, low density, and biodegradability over inorganic fiber composite, and give comparable strength properties. Hydrophobic polymer used for sizing in paper industry, AKD (Alkenyl Keten Dimer), was applied to natural fibers, red algae fibers (RAF) in this study, to make fiber surfaces more compatible to hydrophobic nature of matrix polymers. Composites with RAF, kenaf, glass fibers, and carbon fibers have been fabricated by a compression molding method and their thermo-mechanical properties have been studied. Also, the thermal dimensional stability test was done from at 30 to 100 °C. The storage moduli and the thermo-mechanical stabilities of polypropylene and poly lactic acid based biocomposites were improved by reinforcing with the RAF and much more with AKD treated fibers. Dimensional stability of biocomposite was also markedly improved by AKD pretreatment on RAF.

Keywords: Red algae fiber, Biodegradable polymer, AKD (Alkenyl Keten Dimer), Dimensional stability, Hydrophobic, Thermomechanical property.

1. 서 론

최근 환경문제에 대한 사회적 관심이 높아지고, 환경법규가 강화되면서 친환경 소재의 개발에 대한 필요

성이 더욱 강조되고 있다. 복합재료 구성요소의 상당 부분을 차지하고 있는 유리섬유와 합성 고분자수지는 자연환경에 폐기되었을 경우 거의 반영구적으로 분해되지 않기 때문에 그 폐기물은 재활용이나 환경오염문

• Chungnam National University, Dept. of Bio-based Materials
† 교신저자(corresponding author) : E-mail : ybseo@cnu.kr

제를 야기할 수 있다. 따라서 여러 선진국에서는 점점 고갈되어가고 있는 석유자원을 바탕으로 하는 소재 공급원을 천연소재 및 농작물 자원을 바탕으로 하는 환경 친화적 소재로 대체하려는 노력을 기울이고 있다.¹⁾

천연섬유강화 복합재료라고도 불리는 바이오복합재료(biocomposite)는 보강재로 천연섬유(natural fiber)를 사용하고 매트릭스(matrix)수지로 생분해성 고분자 또는 비생분해성 고분자를 사용한 소재를 일컫는다. Kenaf, jute, flax 및 sisal과 같은 셀룰로스계 천연섬유를 보강재로 사용하였을 때, 환경친화성, 소재 경량화, 가격저하 등 여러 가지 효과를 기대할 수 있다.

바다 식물의 한 종류인 홍조류는 균양사라 불리는 섬유 형태의 물질과 점액질 물질로 이루어져 있다. 홍조류 섬유는 기타 목재 및 비목재 섬유보다 훨씬 가늘고 일정한 길이를 가지고, 셀룰로오스와 유사한 결정성을 가지고 있을 뿐만 아니라 열분해 온도는 그보다 더 높다.²⁾ 기존 연구에서는 표백홍조류섬유를 이용해서 바이오복합재료를 만든 경우 섬유함량이 증가함에 따라 저장탄성률 및 열팽창계수가 향상됨을 증명한 바 있다.¹⁾ 하지만 홍조류섬유를 표백하지 않고 추출만 하여 사용할 경우 표백약품을 사용하지 않아도 되고, 경우에 따라서는 한천을 제조하고 남은 잔여물을 이용할 수 있다. 이러한 경우에 공정을 간소화하여 에너지 효율성을 향상시킬 뿐만 아니라 재료의 부가가치를 높일 수 있다.

일반적으로 보강섬유와 고분자 매트릭스 사이의 계면접착은 복합재료의 열적, 화학적, 그리고 기계적 물성에 매우 중요한 영향을 미친다. 즉, 보강재와 매트릭스가 강한 화학적, 물리적 결합을 하고 있는 상태에서 만들어진 복합재료는 그렇지 않은 것보다 강한 물성과 성능을 나타내는 것이다. 따라서 섬유와 매트릭스가 이루는 계면을 제어하는 것은 최종 복합재료의 물성을 제어하는데 매우 중요한 역할을 한다. 홍조류섬유를 포함한 대부분의 식물성 천연섬유는 셀룰로오스 성분으로 되어 있기 때문에 친수성을 갖는 반면, 고분자수

지는 일반적으로 소수성을 지닌다. 그러므로 이 두 물질 사이에는 강한 계면결합이 형성되기 쉽지 않다. 따라서 바이오복합재료를 성형하기 전 천연섬유의 표면을 적절한 방법으로 소수성 처리 또는 개질을 한다면, 바이오복합재료의 물리적 특성 및 응용을 향상시킬 수 있다.³⁻⁶⁾

본 연구에서는 표백되지 않은 홍조류섬유와 고분자수지와의 계면 결합을 향상시키기 위해 제지 공정에서 사용되는 사이즈제인 AKD를 사용하여 홍조류섬유에 소수성을 부여하고, 비생분해성 범용 고분자수지인 폴리프로필렌과 생분해성 고분자수지인 폴리유산에 첨가하여 제조한 홍조류섬유 보강 바이오복합재료의 열기계적 특성을 비교, 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

먼저 범용성 고분자 수지인 폴리프로필렌(Poly propylene, PP)은 (주)LG석유화학에서 제공받았고, 생분해성 고분자 수지인 폴리유산(Poly lactic acid, PLA)는 (주)NPI에서 제공받아 사용하였다. 펠렛형태인 이들은 홍조류섬유와의 분산향상을 위해 가정용 미서로 분쇄 후 80°C 건조기에서 24시간 이상 건조하여 수분을 완전히 제거 후 사용하였다. 비생분해성 범용 고분자 수지인 폴리프로필렌과 생분해성 수지인 폴리유산의 특성을 각각 Table 1에 나타내었다.

바이오복합재료의 보강재로 사용된 홍조류는 모로코산 우뭇가사리로서, 세척 후 1차 추출된 미표백 홍조류섬유(red algae fiber, RAF)를 (주)페가서스리서치에서 제공받아 사용하였다. 섬유 표면에 소수성을 부여하기 위해 홍조류섬유를 0.5% AKD 용액에 약 30분간 침지시킨 후 건조하여 처리 없이 건조시킨 미처리 홍조류섬유와 구분하였다. 건조된 AKD 처리 홍조류섬유와 미처리 홍조류섬유는 수지분말과 효과적으로

Table 1. Comparison of the properties of PP and PLA

	Density (g/cm ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	MFI(melt flow index) (g/10min)	Melting point (°C)	thermostability (°C)
PP	0.9	350	12	165	110
PLA	1.15	120~150	1~2	170	4~120

혼합하기 위해 가정용 믹서기로 분쇄하여 준비하였다. 사용된 케나프섬유(Hibicus Canabinus L.)는 방글라데시에서 구입된 것을 사용하였으며 평균밀도는 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 이고 인피섬유를 사용하였다. 탄소섬유는 일본 미쓰비시 레이온 사의 TR30S 제품으로서 밀도는 $1.79\text{g}/\text{cm}^3$, 섬유직경은 $18\mu\text{m}$ 이며, 유리섬유는 ENC Engineering 사의 CS 331(Chopped Strand Type) 제품으로 밀도는 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$, 섬유직경은 $13\pm 1\mu\text{m}$ 이다.

2.2 실험방법

2.2.1 복합재료의 제조

복합재료의 제조는 압축성형방법(Compression molding)으로 진행되었다. 우선 충분히 건조시켜 수분을 제거한 홍조류섬유와 수지분말을 적정 혼합비율로 정량하여 가정용 믹서기로 1~2분 혼합하였다. 홍조류섬유와 수지분말이 고르게 분산되었음을 확인한 후 이 혼합물을 금속 성형몰드 내에 투입하여 압축성형을 실시하였다. 폴리프로필렌과 폴리유산의 용융온도는 각각 165°C , 170°C 이므로 상온에서 175°C 까지 40분 동안 승온시킨 후, 몰드 내에서 수지의 흐름이 원활히 이루어지도록 20분간 유지기간을 가졌다. 바로 이어서 10분간 서서히 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하고, 이 압력을 상온까지 유지하면서 냉각시킨 후 복합재료를 완성하였다. 위 복합재료의 압축성형공정을 Fig. 1.에 나타내었다.

2.2.2 복합재료의 특성 분석

(가) 복합재료의 동역학적 특성 분석

AKD 처리 홍조류섬유 및 미처리 홍조류섬유 보강

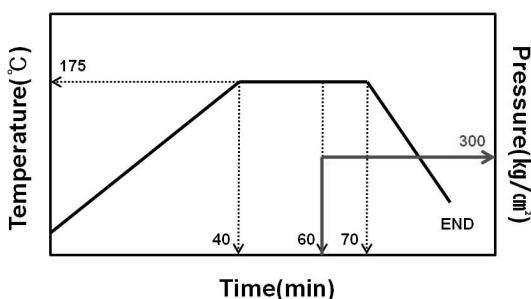


Fig. 1. Compression molding process of PP and PLA based Biocomposite.

복합재료의 온도 별 동역학적 특성을 관찰하기 위해 TA Instruments사의 Dynamic mechanical analyzer(DMA Q-800)를 이용하여 측정하였다.

(나) 복합재료의 열안정성 분석

AKD 처리 홍조류섬유 및 미처리 홍조류섬유 보강 복합재료의 열팽창에 대한 안정성을 분석하기 위해 TA Instruments사의 Thermomechanical analyzer(TMA Q-400)를 이용하여 측정하였다. 온도에 따른 복합재료의 두께 팽창량을 관찰하고 이를 열팽창계수(Coefficient of thermal expansion, CTE)로 환산하여 복합재료의 열적 치수안정성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

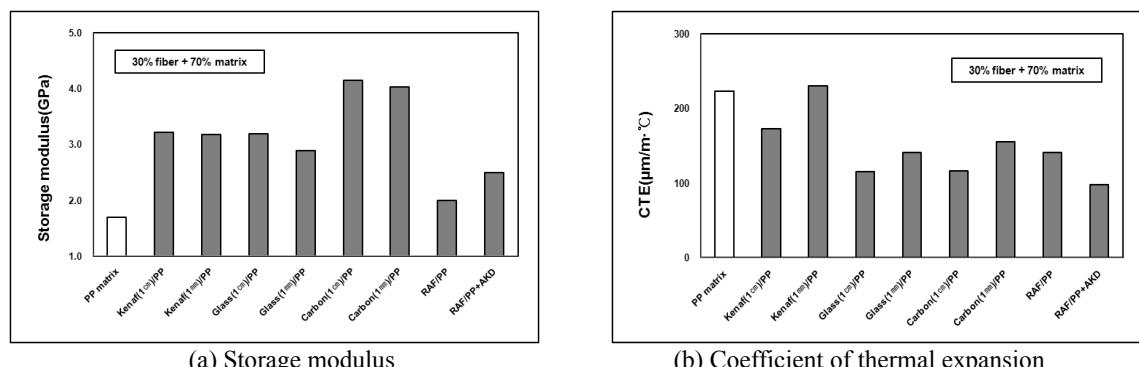
3.1 섬유 보강 복합재료의 열기계적 특성 비교

Table 2와 Fig. 2는 폴리프로필렌을 매트릭스로 하 고 생분해성 천연 보강재로 케나프와 홍조류섬유를, 비생분해성 보강재로 유리섬유와 탄소섬유를 사용하여 복합재료를 제조하고 그 열기계적 특성을 나타낸 것이다. 폴리프로필렌에 섬유를 투입하면 매트릭스에 비해 저장탄성률과 열적 치수안정성이 향상된다는 것은 자명한 결과이고, 일반적으로 저장탄성률의 경우는 홍조류섬유 보강 복합재료에 비해 무기물 섬유 보강 복합재료가 우수하다. 하지만 이러한 섬유 보강 복합재료의 경우, 복합재료 내 투입량이 50%를 넘지 못하고 섬유의 길이를 1mm 로 줄이면 표와 그림에서 보는 바와 같이 열기계적 특성이 떨어지게 된다. 섬유의 길이가 1mm 이하로 만드는 경우는 매트릭스와 섬유를 섞어 작은 펠렛 형태로 만들어 쓰는 경우이며, 이와 같은 펠렛은 일정한 모양의 형틀에 넣어서 핸드폰 케이스와 같이 일정한 모양을 만들 때에 사용될 수 있다. 핸드폰케이스와 같은 정밀한 부품의 경우 열치수안정성이 매우 중요한데, 핸드폰과 같은 경우 사용온도범위에서 지나치게 치수의 변화가 크면 케이스가 마모가 되거나 불량한 외관을 만들 수 있다⁷⁾.

섬유길이와 폭이 매우 작고 일정한 홍조류섬유 보강 복합재료의 경우 매트릭스 폴리머와 펠렛형태를 만들기가 매우 유리하며, 복합재료 내 함량을 60%까지 늘릴 수 있다. 또한 AKD 처리와 같이 섬유 표면을 개질하면 그 특성이 더 우수해짐을 확인할 수 있다. 홍조류 섬

Table 2. Thermo-mechanical properties of natural and non-biodegradable fiber reinforced composites

FRP (Fiber Reinforced Plastic)	Storage modulus(GPa) at 30°C	Coefficient of thermal expansion(CTE) at 100°C
PP matrix	1.69	223
Kenaf(1cm) 30%/PP	3.22	173
Kenaf(1mm) 30%/PP	3.18	230
Glass(1cm) 30%/PP	3.19	115
Glass(1mm) 30%/PP	2.89	141
Carbon(1cm) 30%/PP	4.14	116
Carbon(1mm) 30%/PP	4.02	155
RAF 30%/PP	1.99	140
RAF w/ AKD 30%/PP	2.49	97

**Fig. 2. Storage modulus (a) and coefficient of thermal expansion (b) of fiber reinforced PP composites**

유의 이러한 특징은 복합재료 내 함량을 높여 생분해도를 높이고, 작으면서도 정밀한 전자부품 또는 전자부품케이스의 제조가 가능할 뿐 아니라, 펠렛을 제조하는 경우에도 섬유길이나 투입량, 분산 등에 있어서 전혀 문제가 되지 않는다.

3.2 홍조류섬유 보강 복합재료의 동역학적 특성 분석

Fig. 3은 AKD 처리한 홍조류섬유와 미처리 홍조류섬유를 보강재로 하여 제조한 RAF/PP 복합재료와 RAF/PLA 바이오복합재료의 온도 별 저장탄성률을 나타낸 것이다. 먼저 폴리프로필렌 기반의 바이오복합재료와 폴리유산 기반의 바이오복합재료 모두 보강재인 홍조류섬유의 함량이 증가함에 따라 저장탄성률이

향상되는 것을 확인하였다. 또한 홍조류섬유에 소수성을 부여하기 위해 실시한 AKD 처리에 의해 저장탄성률이 향상되었으며, 특히 홍조류섬유가 40% 첨가된 폴리유산 기반의 바이오복합재료의 저장탄성률은 다른 조건에 비해 현저히 향상되었음을 확인하였다. 이는 AKD 처리에 의해 소수성을 띤 홍조류섬유와 소수성을 띤 매트릭스 고분자수지 간의 접촉이 원활해짐에 따라 섬유와 매트릭스의 접촉면적이 늘어나고, 결합면적이 늘어남에 따라 복합재료의 강도적 특성을 나타내는 저장탄성률이 증가한 것이라고 해석할 수 있다. 특히 종이제조에 일반적으로 많이 사용되는 AKD는 손쉽게 목재펄프나 비목재 셀룰로오스 펄프에 적용할 수 있는 장점이 있어서 앞으로 셀룰로오스계 섬유의 생분해성 바이오복합재료에 많이 이용될 수 있을 것이다.

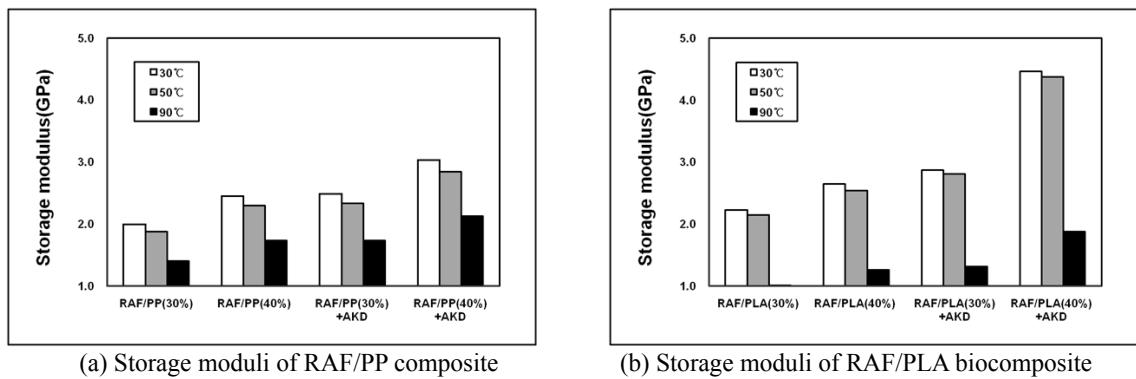


Fig. 3. Storage moduli of RAF/PP composite (a) and RAF/PLA biocomposite (b).

3.3 홍조류섬유 보강 복합재료의 열안정성 분석

Fig. 4는 상온 즉 30°C에서 100°C까지 온도상승에 따른 복합재료의 두께방향 열팽창률을 열팽창계수로 환산한 것으로 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)는 값이 작을수록 열에 대한 수치변화가 적다는 것을 의미한다. Fig. 3에서 저장탄성률이 향상된 경향과 마찬가지로, 열팽창에 대한 안정성에 있어서도 홍조류섬유의 함량이 증가할수록, 또는 AKD 처리한 홍조류섬유 보강 복합재료가 미처리 홍조류섬유 보강 복합재료에 비해 향상된 것을 확인할 수 있다. 특히 폴리프로필렌과 폴리유산을 매트릭스로 한 바이오복합재료의 열팽창계수는 두 경우 모두 AKD 처리한 홍조류섬유를 40% 첨가하였을 때 미처리 홍조류섬유를 30% 첨가한 것에 비해 열팽창계수가 50% 또는

그 이상 감소한 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 특성은 열적으로 안정을 요하는 전기·전자 제품의 물성으로서 매우 긍정적으로 평가될 수 있는 결과라 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 홍조류섬유에 소수성을 부여하여 고분자 매트릭스와의 계면결합을 향상시키기 위해 사이즈제인 AKD로 섬유를 전처리한 후 복합재료를 제조하여 그 특성을 분석하였다. 복합재료 내 홍조류섬유의 함량을 높이거나, 홍조류섬유에 AKD를 처리한 결과 복합재료의 동역학적 특성과 열적 치수안정성이 확연하게 향상되었다. 특히 열팽창계수에 있어 AKD 처리한 홍조류섬유를 40% 투입하였을 때, 미처리한 홍조류섬유를 30% 투입한 복합재료에 비해 50% 이상 감

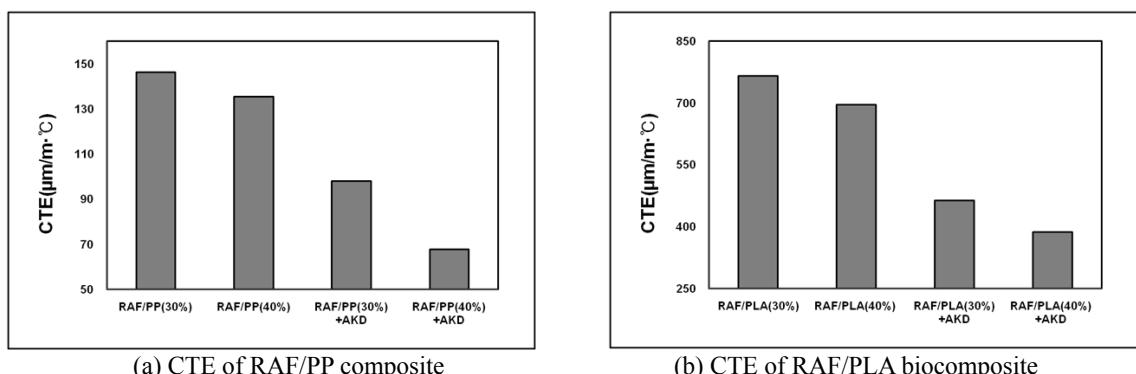


Fig. 4. Coefficient of thermal expansion(CTE) of RAF/PP composite (a) and RAF/PLA biocomposite (b).

소하였다. 이러한 경향은 비생분해성수지인 폴리프로필렌 뿐 아니라 생분해성수지인 폴리유산에서도 동일하게 나타났다. 바이오복합재료에 사용되는 유기물 섬유들은 가격적인 점에서 유리섬유나 탄소섬유보다 월등히 저렴하고, 비중이 낮아 가벼우며, 강도적인 점에서 대등한 특성을 보이고 있었고, 더 나아가 생분해 특성이 훨씬 우수한 특성을 염두에 두면 그 활용성의 우수함을 알 수 있다. 더 나아가 홍조류섬유를 사용하는 경우, 또 AKD로 전처리하는 경우, 열에 대한 치수 안정성이 현저히 향상되기 때문에 전자부품이나 전자부품 케이스 등과 같이 수요가 많고 열에 상당히 영향을 받는 분야에 활용하는 것이 매우 바람직하다고 볼 수 있다. 케나프 인피섬유를 사용하는 경우 열적 치수 안정성이 홍조류섬유에 비해 크게 떨어짐도 확인할 수 있었다. 강도적 부분과 열적 치수안정성은 홍조류의 함량을 늘림으로서 더욱 향상됨도 알 수 있었다. 케나프나 유리섬유, 탄소섬유는 최대 40% 까지 첨가가 실험실적으로 가능하였지만 홍조류의 경우 60%까지 첨가도 쉽게 가능하였음도 유리한 특성이 될 수 있었다.

사 사

“본 논문은 2009년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원을 받아 수행된 연구임”

인용문헌

- Lee, M. W., Seo, Y. B., Han, S. O., Use of Red Algae Fiber as Reinforcement of Biocomposite, *J. Korea TAPPI* 40(1):62-67 (2008).
- Seo, Y. B., Lee, Y. W., Lee, C. H., You, H. C., Red algae and their use in papermaking, *Bioresource Technology* 101:2549-2553 (2010).
- Yang, H. S., Kim, H. J., Park, H. J., Lee, B. J., Hwang, T. S., Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites, *Composite Structures* 77:45-5 (2009).
- Larson, B. K., Drzal, L. T., Glass fibre sizing/matrix interphase formation in liquid composite moulding: effects on fibre/matrix adhesion and mechanical properties, *Composites* 25(7):711-721 (1994).
- Gassan, J., Bledzki, A. K., The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites, *Composites* 28(A): 1001-1005 (1997).
- Rout, J., Misra, M., Tripathy, S. S., Nayak, S. K., Mohanty, A. K., The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites, *Composites Science and Technology* 61:1303 - 1310 (2001).
- 등록특허 KR10-0836271, 해조류 섬유를 보강재로 한 바이오복합재료를 이용한 전자부품케이스(2008).