Elastomers and Composites Vol. 46, No. 3, pp. 195~203 (September 2011)

특 집

아세틸화 케나프 섬유와 폴리락트산으로 구성된 바이오복합재료의 물성 평가

정택준 · 이병호 · 이현지 · 권혁진 · 장원범 · 김현중† · 엄영근*,†
서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학 전공,
바이오복합재료 및 접착과학 연구실, 농업생명과학연구원, 바이오매스 기반 바이오소재 연구팀
*국민대학교 삼림과학대학 임산생명공학과, 목재해부 및 공학목재 연구실
접수일(2011년 7월 21일), 수정일(2011년 7월 29일), 게재확정일(2011년 8월 3일)

Performance Evaluation of Bio-Composites Composed of Acetylated Kenaf Fibers and Poly(lactic acid) (PLA)

T. J. Chung, B. H. Lee, H. J. Lee, H. J. Kwon,
W. B. Jang, H.-J. Kim†, and Y. G. Eom*,†
Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science, Research Team for Biomass-based Bio-Materials, Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Republic of Korea
**Department of Forest Products & Biotechnology, College of Forest Science, Kookmin University, Seoul 136-702, Republic of Korea*
(Received July 21, 2011, Revised July 29, 2011, Accepted August 3, 2011)

요 약 : 친환경 소재인 바이오복합재료(bio-composites)의 제조를 위하여 기질 고분자로는 poly(lactic acid) (PLA)를 그리고 충전제(filler)로는 케나프 섬유(kenaf fiber)를 사용하였다. 또한 섬유와 고분자 사이의 계면결합 향상을 위해 아세틸화 케나프 섬유(acetylated kenaf fiber)와 상용화제(compatibilizer)를 첨가해 주었다. 본 연구에서는 화학처리와 상용화제가 기계적-점탄성과 형태학적 특성에 미치는 영향을 평가하였고, 섬유가 소수성이 될수록 기질 고분자와 높은 계면결합을 가지며 물성과 형태학적 성질 또한 향상된다는 결과를 보여줬다. 그러나 점탄성과 유리전이온도에는 큰 영향을 미치지 않는다는 사실을 확인하였다.

ABSTRACT : Eco-friendly materials or bio-composites were made with poly(lactic acid) (PLA) as matrix polymer and kenaf fibers as filler. Also, acetylated kenaf fibers and compatibilizer were adopted in order to improve the interfacial adhesion between fiber and polymer. In this study, the effect of chemical modification and compatibilizer on the mechanical-viscoelastic and morphology properties of the bio-composites was discussed. The hydrophobic fibers by acetylation were known to show better interfacial bonding with the matrix polymer and resulted in improved performance and morphology. Viscoelastic property and glass transition temperature, however, were not nearly enhanced.

Keywords : poly(lactic acid) (PLA), hydrophobic, acetylation, extrusion, kenaf fibers, compatibilizer

Ⅰ. 서 론

최근 불안정한 원유가격과 이산화탄소 배출 증가에 따른 지구온난화 및 자연환경에서 분해되지 않는 폐플라스틱 처리 등의 문제를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 또한 기후변화 협약 및 새로운 환경법규 등 세계적으로 환경 규제가 점차 강화되고 있으며, '저탄소 녹색성장' 이라는 슬로건에 부합하는 지속 및 재생 가능한 친환경 소재들이 점차 부각되고 있다.[1] 이러한 해결책 중 하나로 바이오매스 기반인 바이오소재(바이오플라스틱, 바이오복합재료 등)를 들 수 있는데 이는 지속적으로 사용되고 있는 polyethylene, polypropylene, polystyrene 등과 같은 비분해성 고분자를 대체하기 위함이다.

본 연구에 사용된 poly(lactic acid) (PLA)는 현재 국내외적으로 많은 연구가 진행중인 생분해성 플라스틱의 일종이며 사탕

† 대표저자 E-mail: *hjokim@snu.ac.kr, eom@kookmin.ac.kr*

수수, 옥수수 등으로부터 생산되는 재생가능한 열가소성 폴리에스터이다.[2] 또한 토양 매립 시 자연환경에 존재하는 미생물에 의한 생분해가 가능할 뿐만 아니라, 기존의 범용 고분자 대체재로 각광받고 있는 친환경재료이다.[3] 이러한 생분해성 고분자는 물성 및 가공성이 좋다는 장점을 지니고 있지만 현재에는 가격이 기존의 비분해성 플라스틱에 비해 비싸 최종 제품 생산에 적용되기 위해서는 여러 가지 보완이 필요한 실정에 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방안의 하나로 충전제 첨가를 들 수 있다.[4] 케나프(kenaf)는 다년생 식물로서 기후조건에 제약이 적어 재배가 용이하다는 장점과 열적 성질이 좋으며, 밀도가 낮고 값이 싼 특징을 지닌다.[5] 그러나 충전제로 사용되고 있는 케나프 섬유는 친수성을 띠므로, 소수성의 기질 고분자와 혼합시킬 경우 낮은 계면결합으로 인해 물성이 저하되며, 이는 최종 산물인 바이오복합재료의 치명적인 단점이 될 수 있다.[6] 이러한 단점을 보완하기 위하여 화학적 치환 또는 상용화제의 도입을 시도하고 있다. 화학적 치환 방법 중 하나인 아세틸화(acetylation)는 섬유가 가지고 있는 -OH기를 acetyl기로 치환함으로써 친수성인 표면을 소수성으로 변환시켜주는 것이다.[7] 이렇게 치환된 섬유와 생분해성 고분자로 이루어진 바이오복합재료는 경제성뿐만 아니라 계면결합력의 향상 또한 기대되고 있다.

본 연구는 그 동안 주를 이루었던 비분해성 플라스틱 대신, 생분해성 고분자의 일종인 PLA에 친환경 충전제인 케나프 섬유를 첨가하여 제조한 바이오복합재료의 물성 검토의 일환으로, 섬유와 고분자 사이의 계면결합을 향상시키기 위해 상용화제 및 아세틸화 섬유로 제조된 생분해성 바이오복합재의 기계적, 점탄성 및 형태학적 특성을 분석, 평가하였다.

Ⅱ. 실험 및 절차

1. 재 료

본 연구에서 사용된 생분해성 고분자는 NatureWorks LLC에서 구입한 poly(lactic acid) (PLA)를 사용하였다. 펠릿(pellet) 상태인 PLA의 용융온도와 유리전이온도는 각각 140~152 ℃, 56.7~57.9 ℃이고, 용융지수는 4~8 g/10 min (190 ℃/2,160 g), 비중은 1.24이다(Table 1). 천연 충전제로 사용된 케나프 섬유는 수통상㈜에서 제조된 인피섬유를 사용하였으며, 분쇄기의 40 mesh 망을 통하여 제조하였다. 또한 수분에 의한 영향을 최소화하기 위하여 80 ℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 플라스틱 봉지(polyethylene bags) 안에 보관하였다. Acetic anhydride는 Junsei Chemical Co. (Japan)로부터 구입하였으며 pyridine은 대정화학㈜으로부터 구매하였다.

2. 상용화제(MAPLA) 제조

PLA를 80 ℃ 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후 maleic anhydride (MA)와 열개시제인 benzoyl peroxide (BPO)를 100:1:0.1의 비율로 플라스틱 봉지 안에 넣은 후 섞어 주었다. 이렇게 혼합된 재료들은 twin-screw extruder를 통하여 압출되었다. 이때의 배럴(barrel) 온도조건은 175 ℃였으며, 압출속도는 150 rpm으로 조절하였다.

3. 케나프 섬유의 아세틸화 처리

먼저 아세틸화 처리를 하기 전에 케나프 섬유는 수분의 침투를 최소화하기 위해 80 ℃에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 케나프 섬유 30 g을 1 L 반응조에 넣은 후 30분 동안 상온에서 서서히 교반하였다. 교반이 끝난 후, acetic anhydride 300 mL를 투입하고 촉매제로 적당한 양의 pyridine을 적하한 후, reflux 상태로 2시간 동안 가열해 주었다. 반응이 끝난 후 증류수를 첨가하고 15분 동안 빙조(ice bath)를 이용하여 냉각시켰다. 이렇게 치환된 섬유는 aspirator를 통해 거른 후, 미반응 acetic anhydride와 형성된 acetic acid를 제거하기 위해 80% ethanol를 이용해 30분 동안 세척시켰다. 앞의 방법과 동일하게 2회 반복 후, 치환된 섬유는 50 ℃ 진공오븐에서 48시간 건조하였다.

4. 재료 혼합 및 바이오복합재료 제조공정

본 연구에서의 바이오복합재료 혼합비율을 Table 2에 나타내었으며 PLA와 케나프 섬유의 비율을 결정하기 위한 조건설정 실험을 수행하였다. PLA/케나프 섬유 복합재료의 비교를 통해 최적의 복합재료를 선정하고 Table 3과 같이 조건을 달리해서 실험을 하였다.

혼합된 재료를 실험실용 twin-screw extruder의 호퍼(hopper) 내로 공급하였으며, 이때 배럴(barrel) 온도는 PLA의 용융온도(140~152 ℃)보다 높은 175 ℃로 조절하였다. 다이(die)의 노즐로부터 사출된 긴 막대상의 물질(strand)을 냉각장치인 수조(water bath)에 통과시킨 다음 펠릿타이저(pelletizer)를 이용해 펠릿의 형태로 절단하였다. 이렇게 만들어진 펠릿은 수분의 침투를 방지하기 위해 플라스틱 봉지 안에 보관하였다.

Table 1. Properties of Poly(lactic acid) (PLA)

	T_m (℃)	T_g (℃)	Specific gravity	Melt index (g/min)	Clarity
PLA	140~152	56.7~57.9	1.24	4~8	Transparent

Table 2. Ratio of Poly(lactic acid) (PLA) to Kenaf Fibers in Manufacturing Bio-composites (unit: wt %)

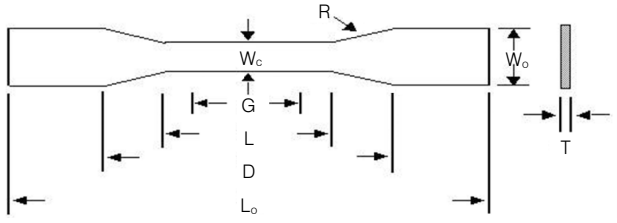
	Blend ratio of PLA and kenaf fibers (wt %)				
PLA	100	90	80	70	60
Natural fiber (kenaf)	0	10	20	30	40

Table 3. Ratio of Compatibilizer and Acetylated Kenaf Fibers in Composites

Samples	Based materials	Reinforcing materials	Compatibilizer
PLA	PLA (100%)		
PLA/kenaf	PLA (70%)	Untreated Kenaf fiber (30%)	
PLA/kenaf/ MAPLA	PLA (70%)	Untreated Kenaf fiber (30%)	MAPLA (2phr)
PLA/acetylated kenaf	PLA (70%)	Acetylated Kenaf fiber (30%)	

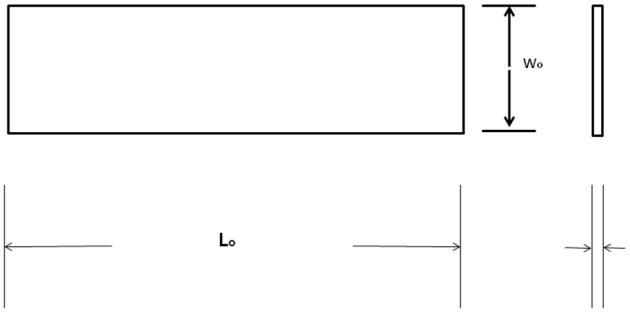
5. 시편제작

제조된 펠릿은 사출성형기(injection molding machine, Bau Tek Co., Korea)를 통해 시험용 시편으로 제작되었다. 이때 온도는 용융혼합 온도조건과 동일한 175 ℃로 조절하였다.



W_c: 3mm, G:9mm, L:12mm, D:25mm
L_o:63mm, W_o: 10mm, R: 6mm, T:3mm

(a) Dimensions of tensile test specimen (ASTM D 638-10)



L_o:63.5±2.0 mm, W_o:12.7±0.2 mm, T:3 mm T

(b) Dimensions of flexural test specimen (ASTM D 790-10)

Figure 1. Dimensions of tensile and flexural test specimens.

6. 실험방법

6.1 FT-IR spectroscopy

아세틸화가 예상대로 진행되었는지 확인하기 위해 JASCO 6100 FT-IR Spectrophotometer를 사용하였다. 시험 조건은 적외선 범위 4000~650 cm^{-1}, resolution은 4 cm^{-1}, 30 scans를 기본으로 하였고 mode는 ATR 방식을 사용하였다.

6.2 적정(titration)

건조된 섬유 0.1 g을 100 mL 삼각플라스크에 넣고 75% ethanol 10 mL 첨가한 후, 50 - 60 ℃ 온도 에서 30분 동안 교반하였다. 0.5 M NaOH 용액을 10 mL 첨가한 후, 다시 50 - 60 ℃ 온도에서 15분 동안 교반하였다. 모든 교반이 끝난 후, 상온에서 48시간 후에 페놀프탈레인 용액과 0.5 M HCl을 사용하여 치환도를 측정한 값은 약 1.6이었다.

6.3 접촉각(contact angle) 측정

증가된 섬유의 소수성을 확인하기 위해 케나프 섬유와 아세틸화 케나프 섬유의 접촉각을 측정하였다. 각각의 섬유 표면 위에 sessile drop 방법으로 물을 떨어뜨린 후 접촉각 측정기(SEO 300A, Surface & Electro-Optics Corp., Korea)를 이용하여 상온에서 접촉각을 측정하였다.

6.4 인장강도 및 굴곡강도 시험

제조된 바이오복합재료의 인장강도 및 굴곡강도 측정을 위해 ASTM D 638-10, ASTM D 790-10에 따라 만능시험기(Universal Testing Machine, Zwick Co.)를 사용하였다. 이때의 crosshead 속도는 5 mm/min이며 상온에서 실시하였다. 인장 및 굴곡강도 시편의 크기는 Figure 1과 같다.

6.5 점탄성 시험

바이오복합재료의 점탄성은 TA Instruments Co.의 동적기계분석기(DMA, Dynamic Mechanical Analysis, Q800)를 이용하여 dual cantilever방법으로 측정하였다. 시험조건은 온도 범위 -20 ~ 140 ℃, 승온속도 2 ℃/min, frequency는 1 Hz, strain rate는 0.1%로 조절하였다.

6.6 형태학적(morphology) 관찰

기질 고분자와 충전제 사이의 계면을 보기 위해 Carl Zeiss Co.의 전계방사 주사현미경 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)을 사용하였다. 측정하기 전에 시편은 전자 저해 요건을 제거하기 위해 순도 99.99% 백금으로 코팅을 하였다.

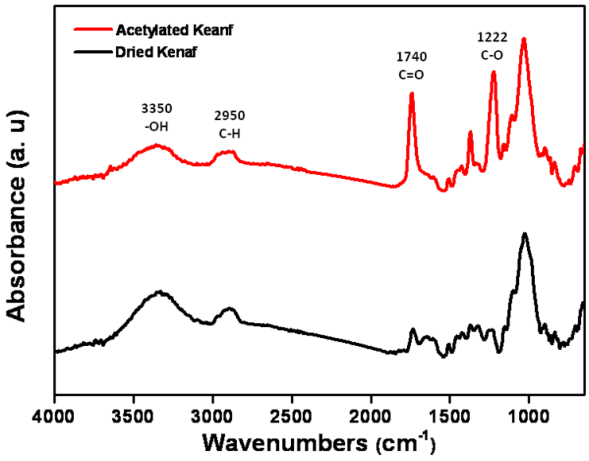


Figure 2. Infrared spectroscopy of dried and acetylated kenaf fibers.

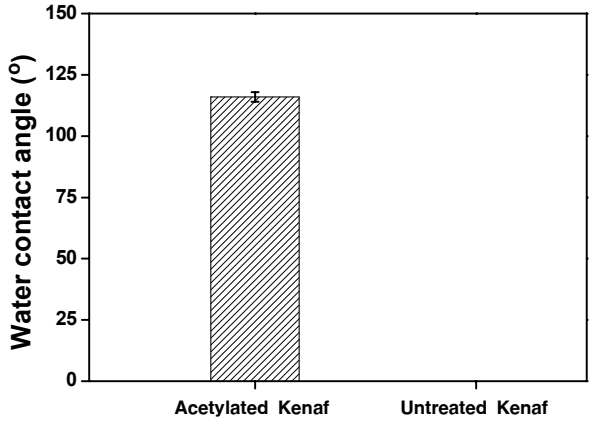


Figure 3. Water contact angle of acetylated kenaf fibers and untreated kenaf fibers.

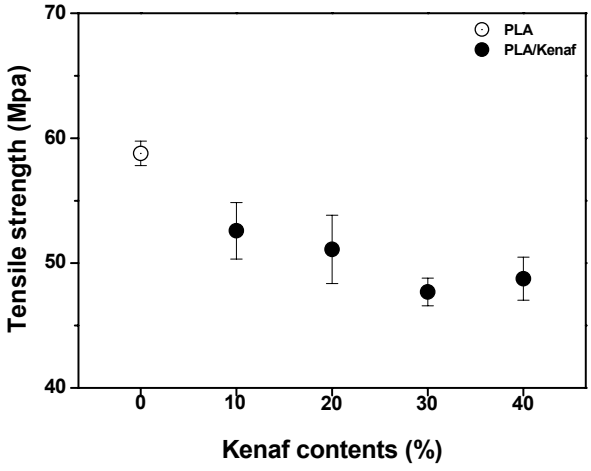


Figure 4. Tensile strength of bio-composites by contents of kenaf fibers.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. FT-IR

Figure 2에서 보이는 FT-IR 그래프는 아세틸화 전과 후의 케나프 섬유의 화학적 특성을 보여주고 있다. 무처리 그리고 아세틸화된 섬유 두 그래프 모두 2950 cm^{-1}에서 셀룰로오스의 C-H기, 3350 cm^{-1}에서는 -OH기 peak 값을 보였다. 반면에 아세틸화 처리된 케나프 섬유의 경우 무처리 케나프 섬유에서는 나타나지 않는 peak 값을 보였는데 이는 1740와 1222 cm^{-1}에서 나타난다.[8] 1740 cm^{-1}에서 나타나는 peak는 ester 결합의 C=O기이며, 1222 cm^{-1}에서 나타나는 peak는 아세틸화 후 발생하는 acetyl기의 peak이다. 이러한 두 peaks는 케나프 섬유가 아세틸화 되었다는 것을 확인해 주는 결정적인 증거가 된다. 3350 cm^{-1}에서 아세틸화 처리된 케나프 섬유의 peak는 무처리 케나프 섬유의 peak보다는 작지만 뚜렷한 값을 보였는데, 이는 부분적으로 아세틸화 되었다는 것을 의미한다.[7] 1700 cm^{-1} 부근의 peak는 acetic acid의 carboxyl 기를 나타내는데 이 peak 값이 보이지 않을 경우, 아세틸화 반응 후 부산물인 acetic acid는 남아 있지 않음을 의미한다.[9] 또한 1840~1760 cm^{-1}에서의 흡수 peak 부재는 미반응 acetic anhydride가 존재하지 않는 것을 의미한다.[10]

2. 접촉각

Figure 3은 섬유의 아세틸화 전과 후의 접촉각 결과이다. 물방울을 떨어뜨린 다음 15초 후 접촉각을 측정해 본 결과, 무처리 케나프 섬유에서는 0°, 아세틸화 케나프 섬유에서는 116 ± 2°의 값을 얻을 수 있었다. 60초 후, 다시 접촉각을 측정해 보았지만 그 값은 차이를 보이지 않았다. 이것은 섬유의 표면이 아세틸화 되면, 낮은 표면에너지를 갖게 된다는 것을 의미하고 또한 소수성 증가로 인해 젖음성과 부착력도 낮아진다는 것을 의미한다. 그러므로 이 결과를 통해 섬유는 아세틸화 될 수록 친수성에서 소수성인 성질을 갖게 된다는 것을 확인할 수 있었다.[11]

3. 인장강도

Figure 4는 바이오 복합재료(PLA/무처리 케나프 섬유 복합재)의 인장강도 시험 결과로 충전제 역할을 하는 케나프 섬유의 양에 따른 강도 값을 나타내었다. 순수 PLA 고분자를 사용했을 때의 인장강도 값이 가장 크게 나타났고, 케나프 섬유의 첨가량 증가에 따라 인장강도가 점차 감소하는 경향을 보였다. 이는 케나프 섬유의 양이 증가할수록 소수성인 PLA와 친수성인 케나프 섬유 사이의 접촉 비표면적이 증가하게 되고 그 결과 낮은 계면결합을 가지기 때문이다.[12]

90:10, 80:20, 70:30, 60:40 (PLA/무처리 케나프 섬유)의 혼합

비로 이루어진 복합재료의 인장강도 결과 값과 공정조건 및 경제성을 고려하여 70:30의 혼합비로 이루어진 복합재료를 선정하게 되었다.

Figure 5는 상용화제인 MAPLA와 아세틸화 처리된 케나프 섬유로 이루어진 복합재료, 순수 PLA 고분자 및 무처리 복합재료의 인장강도를 보이고 있는데, PLA/무처리 케나프 섬유 복합제(47.7 Mpa)의 경우, 순수 PLA 고분자(58.8 Mpa)에 비해 강도가 현저히 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 기존의 문헌에도 나와 있듯이 친수성인 케나프 섬유와 소수성인 PLA 고분자 사이의 낮은 계면 결합 때문에 그런 것으로 여겨졌다.[13] 반면에 PLA/무처리 케나프 섬유/MAPLA (70:30:2phr)나 PLA/아세틸화 케나프 섬유 (70:30) 복합재료의 경우 PLA/무처리 케나프 섬유 (70:30) 복합재료보다 향상된 인장강도 값을 나타내는데, 이는 PLA/무처리 케나프 섬유/MAPLA 복합재료의 경우 Figure 6과 같이 MAPLA의 anhydride기가 가열조건 하에 링이 개환된 후 케나프 섬유의 -OH기와 반응을 하였기 때문인 것으로 사료되었다. 이에 따라 부분적으로 케나프 섬유의 -OH기는 maleic anhydride(MA)와 ester결합을 하게 되어 PLA/무처리 케나프 섬유 복합재료보다 높은 인장강도 값을 나타내게 된 것으로 여겨졌다. PLA/아세틸화 케나프 섬유 복합재료의 경우도 마찬가지로 PLA/무처리 케나프 섬유 (70:30) 복합재료보다 더 높은 인장강도 값을 보였으나 이 복합재료의 경우 순수 PLA 고분자보다도 향상된 인장강도 값을 나타냈다. Figure 7에서 acetic anhydride와 케나프 섬유의 -OH기가 축합반응을 통하여 acetyl기를 형성하게 되는데 이것은 소수성 표면의 증가에 따른 결과라고 볼 수 있다.

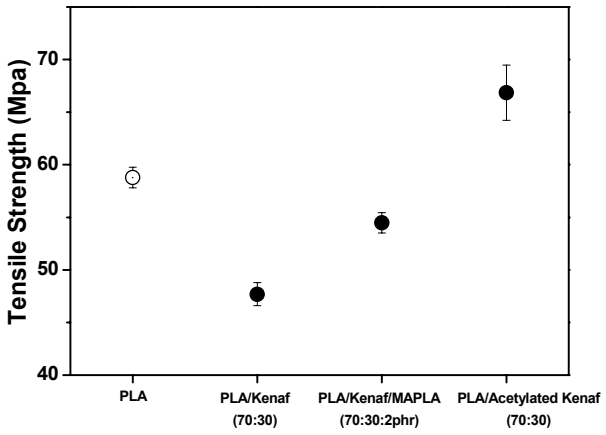


Figure 5. Comparison of tensile strength by compatibilizer or acetylation.

Figure 8은 제조된 바이오복합재료의 인장강도 시험에 따른 변형-응력(strain-stress)에 대한 그래프이다. PLA : 케나프 섬유 = 70 : 30 비율에서 PLA/무처리 케나프 섬유 복합재료와 순수 PLA고분자를 비교해 보면, 유연성을 지니는 PLA에 케나프 섬유가 첨가되면서 순수 PLA 고분자보다 낮은 탄성률을 보이는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 언급한 낮은 계면결합뿐만 아니라 기질 고분자인 PLA 내에서의 케나프 섬유 입자들 간 마찰도 영향을 준 것으로 사료되었다. 반면, PLA/무처리 케나프

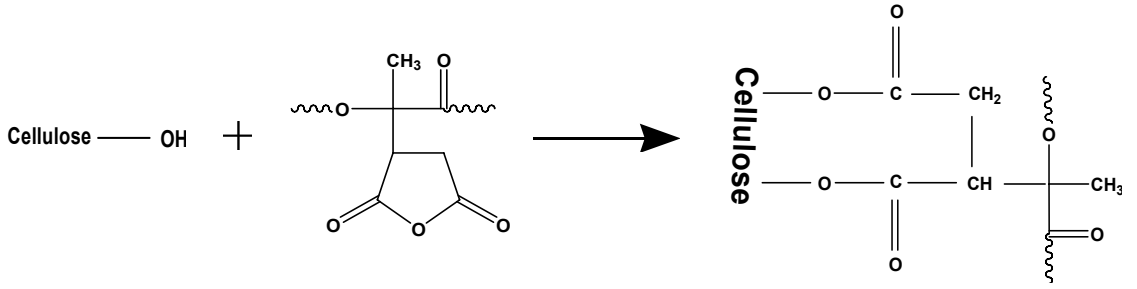


Figure 6. Schematic reaction mechanism of MAPLA with cellulose through extrusion.[14]

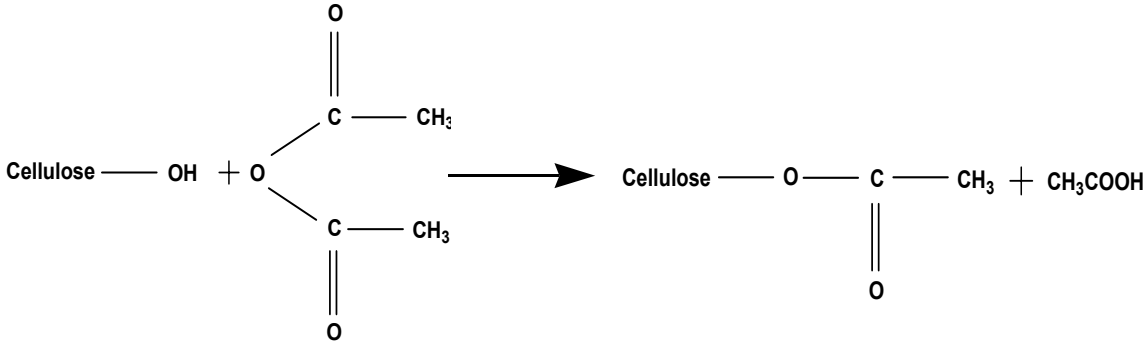


Figure 7. Schematic reaction mechanism of acetylation.[7]

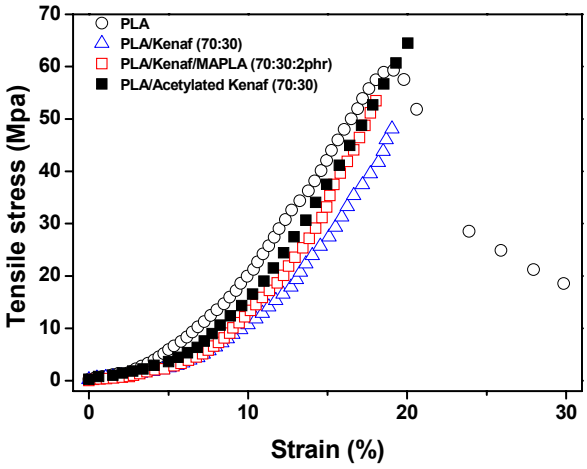


Figure 8. Stress-strain curves after addition of compatibilizer or acetylation.

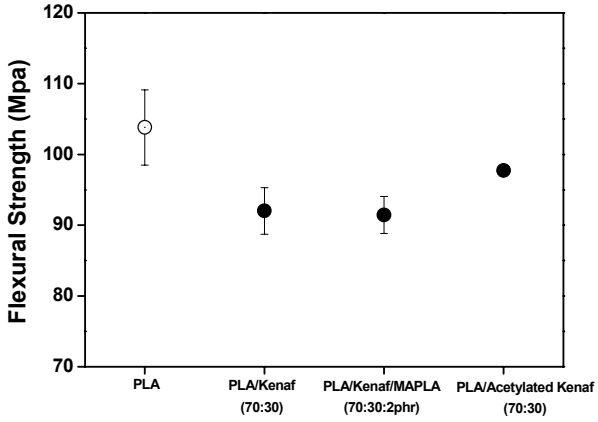


Figure 9. Comparison of flexural strength by compatibilizer or acetylation.

섬유/MAPLA와 PLA/아세틸화 케나프 섬유 복합재료의 경우 PLA/무처리 케나프 섬유 복합재료보다 향상된 탄성률을 보였는데 이는 섬유의 분산도 증가로 인해 섬유와 고분자 사이의 응집은 줄어들게 되고 이로 인해 계면결합 또한 높아졌음에 기인하는 것으로 여겨 졌다.

4. 굴곡강도

Figure 9는 PLA : 케나프 섬유 = 70 : 30 비율에서 PLA/무처리 케나프 섬유, PLA/무처리 케나프 섬유/MAPLA와 PLA/아세틸화 케나프 섬유 복합재료의 굴곡강도를 나타내고 있는데 인장강도 결과와 유사한 경향을 보여주고 있다. 하지만 아세틸화 처리된 케나프 섬유 첨가에 의한 복합재료(97.7 Mpa)의 경우 순수 PLA 고분자(103.8 Mpa) 보다 낮은 굴곡강도 값을 보였는데, 이는 섬유가 분쇄기의 40 mesh 망을 거쳐 분말상태와 비슷한 형태를 갖추었고 섬유의 길이 또한 짧아 졌기 때문

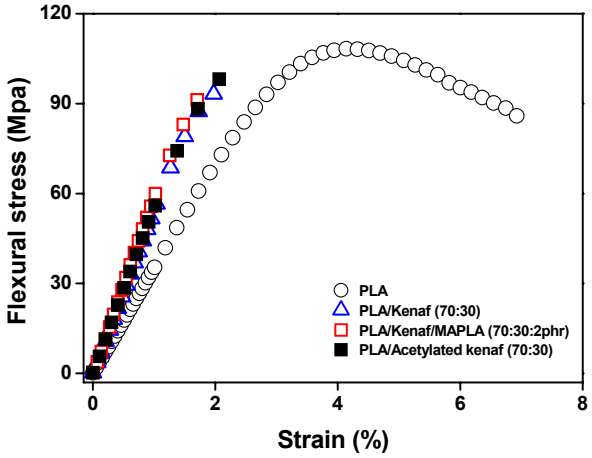


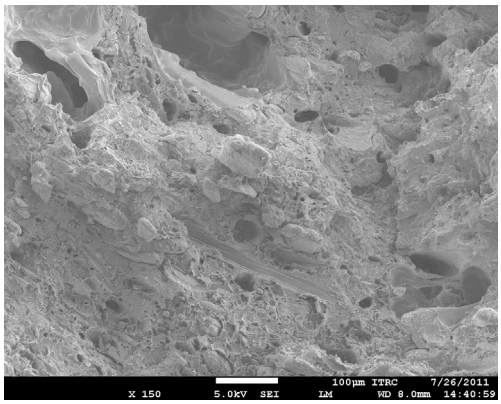
Figure 10. Stress-strain curves after addition of compatibilizer or acetylation.

이라고 여겨졌다. 굴곡강도 시험은 위에서 누르는 하중에 견딜 수 있는 최대값을 보여주는 시험으로써, 섬유가 짧아질수록 섬유끼리의 얽힘 비율이 저하되어 하중에 견디는 힘이 작아지게 됨으로써 굴곡강도 또한 감소된 것으로 사료되었다. 또한 아세틸화 처리된 섬유는 무처리 케나프 섬유로 제조된 복합재료보다 높은 굴곡강도 값을 나타냈는데 이는 케나프 섬유를 아세틸화 할 경우, 핵생성 밀도의 증가로 인해 섬유와 기질 고분자 사이에 결정성 입자들이 증가하게 되고 그 결과 계면결합이 향상된 것으로 여겨졌다.[15]

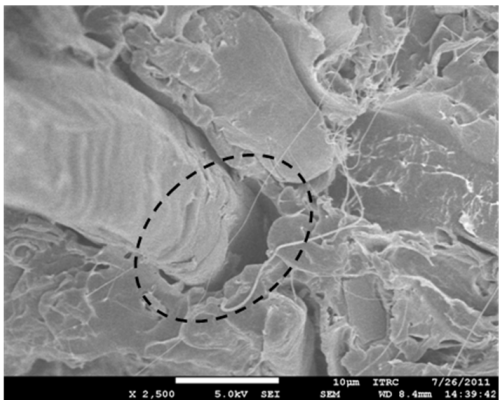
Figure 10을 보면 PLA/무처리 케나프 섬유, PLA/무처리 케나프 섬유/MAPLA, PLA/아세틸화 케나프 섬유 복합재료 모두 순수 PLA 고분자보다 높은 굴곡탄성률을 보였다. 순수 PLA 고분자는 점성의 성질을 가지지만, 케나프 섬유를 함유한 복합재료의 경우 섬유 고유의 특성인 강성이 작용하여 순수 PLA 고분자보다 굴곡 탄성률이 증가하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다.[16,17]

5. 형태학적 특성

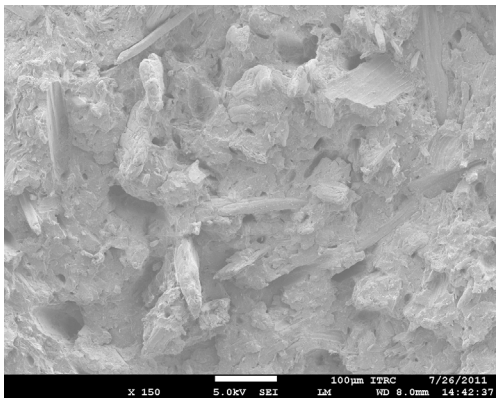
Figure 11은 PLA/무처리 케나프 섬유 (70:30), PLA/무처리 케나프 섬유/MAPLA (70:30:2phr), PLA/아세틸화 케나프섬유 (70:30)로 이루어진 복합재료의 파단면을 보여주고 있다. 인장강도 결과처럼 PLA/무처리 케나프 섬유 (70:30) 복합재료의 경우 낮은 계면결합이 드러났다. 150배로 확대한 (a) 사진을 보면, 복합재료 파단면 곳곳에 퍼져있는 공극을 볼 수 있는데 이는 약한 계면결합으로 인해 인장시험 시 케나프 섬유가 상당히 떨어져 나갔음을 의미하게 된다. 또한 2500배로 확대한 (b) 사진을 보면 보다 상세한 파단면을 볼 수 있는데, 케나프 섬유와 PLA 고분자 계면간을 보면 소수성인 PLA와 친수성인 케나프 섬유의 낮은 계면결합이 확인되고 있다.



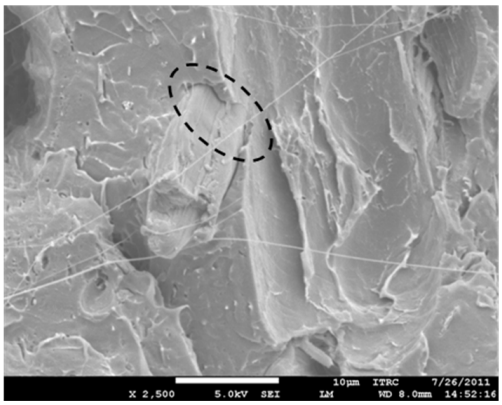
(a) PLA/kenaf (70:30) X150



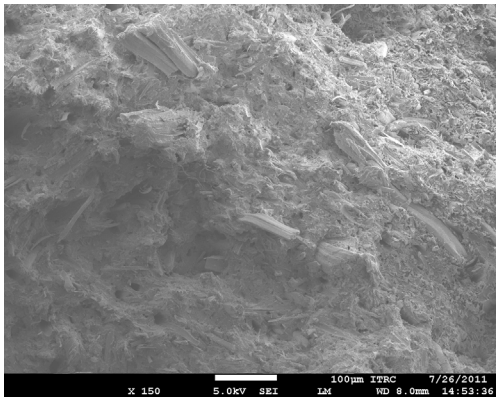
(b) PLA/kenaf (70:30) X2,500



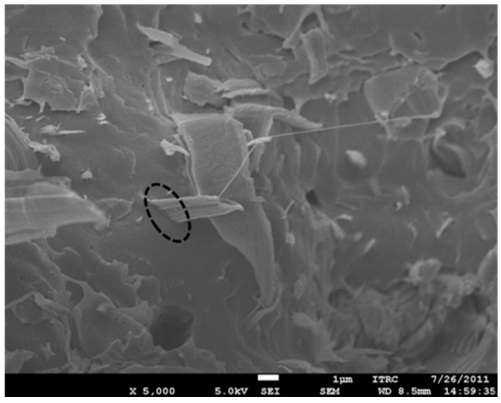
(c) PLA/kenaf/MAPLA (70:30:2phr) X150



(d) PLA/kenaf/MAPLA (70:30:2phr) X2,500



(e) PLA/acetylated kenaf (70:30) X150



(f) PLA/acetylated kenaf (70:30) X5,000

Figure 11. FE-SEM micrographs of tensile fractured surface of PLA/kenaf (70:30), PLA/kenaf/MAPLA (70:30:2phr), and PLA/acetylated kenaf (70:30).

반면, PLA/무처리 케나프 섬유/MAPLA (70:30:2phr) 복합재료 파단면인 (c), (d)와 PLA/아세틸화 케나프 섬유 (70:30) 복합재료 파단면 (e), (f)를 보게 되면 (a)와 (b)에 비해 높은 계면결합을 지님을 알 수 있다. 그러나 상용화제 첨가에 의한 복합재료인 (c)와 (d) 사진을 보게 되면, 적은 수의 공극 및 섬유와 기질 고분자 사이의 불규칙적인 계면이 나타나고 있다.

아세틸화 케나프 섬유 첨가에 의한 복합재료 파단면 (e) 사진을 보게 되면, 공극의 수가 현저히 줄어들어 표면이 매끄러운 것을 확인할 수 있다. 또한 (f) 사진을 보게 되면, 케나프 섬유와 고분자 사이의 계면결합이 현저하게 개선되었고 PLA

고분자 중에서의 케나프 섬유의 고른 분산도 확인할 수 있다. 이는 아세틸화 처리된 케나프 섬유 첨가에 의한 복합재의 경우 케나프 섬유의 -OH기는 acetyl기로 치환되었고 그 결과 낮은 극성을 나타냈기 때문인 것으로 여겨졌다.[18]

6. 점탄성적 특성

Figure 12와 13은 생분해성 복합재료의 저장탄성률(storage modulus) 값과 tan δ 값을 나타내고 있다. 케나프 섬유가 첨가된 복합재료 모두 순수 PLA 고분자보다 높은 저장탄성률 값을 보였는데 이는 케나프 섬유의 첨가로 복합재료의 강성이 증가했기 때문인 것으로 사료되었다.[19] 또한 아세틸화 처리된 케나프 섬유 및 상용화제 첨가에 의한 복합재료는 무처리 케나프 섬유 첨가에 의한 복합재료보다 높은 저장 탄성률 값을 보였는데, 이는 무처리 된 복합재료와는 달리 두 복합재료에서 향상된 계면결합이 나타났기 때문에 그런 것으로 여겨졌다. 케나프 섬유 첨가에 의한 바이오복합재료는 약 58~62 ℃에서 저장탄성률이 급격히 감소되었는데 이 구간을 바이오복합재료의 유리전이영역으로 판단하였다.

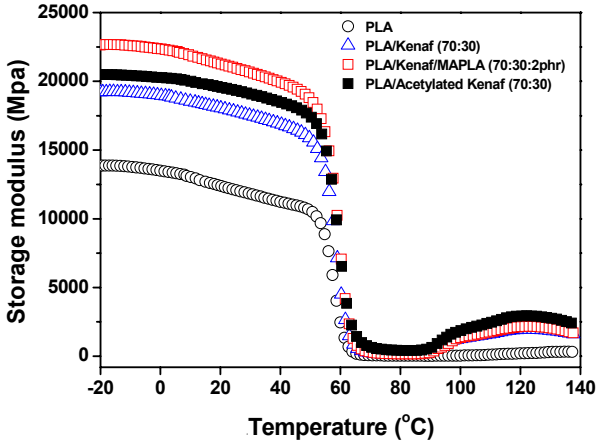


Figure 12. Storage modulus (E') of kenaf, kenaf/MAPLA or acetylated kenaf filled PLA bio-composites.

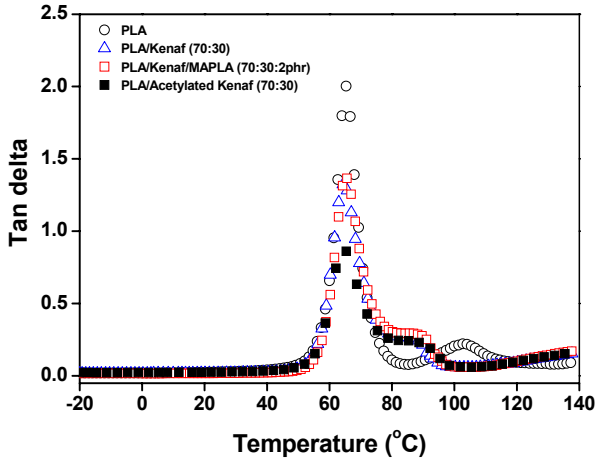


Figure 13. Tan δ of kenaf, kenaf/MAPLA or acetylated kenaf filled PLA bio-composites.

케나프 섬유의 첨가로 복합재의 강성은 증가하였지만 반면에 유리전이온도의 값은 거의 변화되지 않았다.

Figure 13은 생분해성 복합재료의 손실탄성률/저장탄성률 값인 tan δ 값을 보여준다. 케나프 섬유가 첨가된 복합재료의 경우 순수 PLA 고분자만에 의한 것보다 유리전이영역에서 낮은 tan δ 값을 보이고 있다. 이는 충전재인 케나프 섬유에 의해 고분자인 PLA 사슬의 유동이 제한되고 복합재료 자체의 탄성이 증가되었기 때문인 것으로 여겨졌다. 또한 아세틸화 처리된 복합재료의 경우 다른 복합재료보다 낮은 tan δ 값을 보였는데 이는 케나프 섬유의 아세틸화 처리로 인해 재료자체가 딱딱해지고 부서지기 쉬운 성질을 지니게 됨을 의미하게 된다.

Ⅳ. 결 론

케나프 섬유는 아세틸화 처리에 의해 친수성에서 소수성인 성질로 바뀌게 되었으며 이는 무처리 케나프 섬유와 아세틸화 케나프 섬유의 접촉각 측정을 통해 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR을 사용하여, 아세틸화 처리된 케나프 섬유는 부분적으로 치환이 되었다는 것을 관능기 조사를 통해 확인할 수 있었다.

PLA와 무처리 케나프 섬유, 무처리 케나프 섬유/MAPLA, 아세틸화 케나프 섬유의 첨가에 의해 제조된 바이오복합재료의 인장강도시험 결과 친수성인 섬유가 소수성으로 될수록 PLA와 케나프 섬유 간의 계면결합은 향상되는 것을 알 수 있었다. FE-SEM micrographs을 통해 케나프 섬유와 기질 고분자 사이의 높은 계면결합과 파단면의 매끄러움 및 섬유의 분산도 증가 또한 증명되었다.

굴곡강도 시험에서 상용화제 첨가에 의한 복합재의 경우 무처리에 의한 복합재료와 차이가 없었지만, 아세틸화 케나프 섬유 첨가에 의한 복합재료는 다른 두 복합재료보다 향상된 굴곡강도 값을 보여줬다. 그러나 순수 PLA 고분자만에 의한 것보다는 오히려 낮은 굴곡강도 값을 나타내었다.

케나프 섬유가 PLA 고분자에 결합되어 제조된 바이오복합재료는 초기 저장탄성률은 증가했지만 유리전이온도를 보여준 tan δ 에서는 별 다른 차이를 보이지 못했다. 이는 케나프 섬유의 아세틸화 및 상용화제의 첨가로 인해 복합재료의 강성은 다소 증가했지만 생분해성 복합재료의 유리전이온도와 점탄성에는 거의 영향을 미치지 않았기 때문인 것으로 사료되었다.

본 연구를 통해 친수성인 케나프 섬유가 점점 더 소수성으로 바뀌어 갈수록 PLA와의 계면결합은 증가되고 물성 및 조직의 치밀성 또한 향상된다는 것을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 2011년도 국민대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. 조동환, 김현중, "자연순환형 바이오복합재료", *Elastomers and Composites*, **44**, 13 (2009).
2. Z. Q. Li, X. D. Zhou, and C. H. Pei, "Preparation and characterization of bacterial cellulose/polylactide nanocomposites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **49**, 141 (2010).
3. 이세나, 이병호, 김현중, 김수민, 엄영근, "대나무 분말의 함량 및 입자크기에 따른 바이오복합재의 물성평가", *목재공학*, **37**, 310 (2009).
4. L. Liu, J. Yu, L. Cheng, and X. Yang, "Biodegradability of poly (butylene succinate)(PBS) composite reinforced with jute fibre", *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 90 (2009).
5. B. H. Lee, H. S. Kim, S. Lee, H. J. Kim, and J. R. Dorgan, "Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process", *Composites Science and Technology*, **69**, 2573 (2009).
6. 김삼성, 이병호, 김현중, 오세창, 안세희, "알칼리처리된 kenaf 섬유가 충전된 Polypropylene/kenaf 바이오복합재의 기계적 특성", *목재공학*, **37**, 222 (2009).
7. M. Jonoobi, J. Harun, A. P. Mathew, M. Z. B. Hussein, and K. Oksman, "Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics", *Cellulose*, **17**, 299 (2010).
8. V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, and C. Panayiotou, "Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **36**, 965 (2005).
9. N. Zafeiropoulos, G. Dijon, and C. Baillie, "A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres: Part I. Application of Gaussian statistics", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **38**, 621 (2007).
10. X. F. Sun and R. C. Sun, "Comparative study of acetylation of rice straw fiber with or without catalysts", *Wood and Fiber Science*, **34**, 306 (2002).
11. 황현득, 문제익, 이용주, 김현중, 현진호, 노승만, 강충열, 이재우, 남준현, 박종명, "자동차용 pre-primed 적용을 위한 polyester 및 polyvinylidene fluoride 도료의 경화거동과 인장강도 특성", *접착 및 계면*, **10**, 155 (2009).
12. A. Yussuf, I. Massoumi, and A. Hassan, "Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: the influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties", *Journal of Polymers and the Environment*, **18**, 422 (2010).
13. N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, M. Othman, K. Abdan, and K. A. Hadithon, "Poly (Lactic Acid)(PLA)-reinforced kenaf bast fiber composites: the effect of triacetin", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **29**, 1099 (2010).
14. H. S. Yang, M. P. Wolcott, H. S. Kim, S. Kim, and H. J. Kim, "Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites", *Composite Structures*, **79**, 369 (2007).
15. M. Huda, L. Drzal, A. Mohanty, and M. Misra, "Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers", *Composites Science and Technology*, **68**, 424 (2008).
16. S. Ochi, "Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites", *Mechanics of Materials*, **40**, 446 (2008).
17. R. Agrawal, N. Saxena, K. Sharma, S. Thomas, and M. Sreekala, "Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites", *Materials Science and Engineering A*, **277**, 77 (2000).
18. L. C. Tomé, R. J. B. Pinto, E. Trovatti, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, and A. Gandini, "Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly (lactic acid) through a simple approach", *Green Chemistry*, **13**, 419 (2011).
19. Q. Zhou, D. Cho, B. K. Song, and H. J. Kim, "Novel jute/polycardanol biocomposites: effect of fiber surface treatment on their properties", *Composite Interfaces* 16, **7**, 781 (2009).