

홍조류 섬유를 보강재로 사용한 바이오복합재료의 특성

이민우 · 서영범*† · 한성옥¹⁾

Use and advantage of Red algae fiber as reinforcement of Biocomposite²⁾

Min Woo Lee*, Yung Bum Seo*†, Seong Ok Han¹⁾

ABSTRACT

Biocomposite was organized 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, non-wood fibers have been used as reinforcements of biocomposite which are all plant-based fibers. The present study focused on investigating the fabrication and characterization of biocomposite reinforced with red algae fiber. The bleached red algae fiber(BRAF) showed very similar crystallinity to the 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 matrix are markedly improved with reinforcing the BRAF. These results support that the red algae fiber can be used as an excellent reinforcement of biocomposites as "green-composite" or "eco-composite".

Keywords : Red algae fiber, Biodegradable polymer, Green or Eco-composite, Thermal properties, Mechanical properties

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

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

1) : 한국에너지기술연구원 (Nano-Materials Research Centre, Korea Institute of Energy Research, Jang-dong, Yuseong-gu, 305-343, Daejeon, Korea)

1. 서 론

석유화학 및 고분자화학의 발전에 따라 기존의 나무, 철강 등의 천연소재의 대용품으로 합성플라스틱이 개발되어, 저렴한 가격, 낮은 비중, 뛰어난 성형성 등으로 큰 인기를 끌게되어 더 이상 플라스틱이 없는 세상은 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 환경친화적이거나 개발된 제품을 응용분야에 적용하였을 때 환경오염을 감소시킬 수 있거나 또는, 폐기할 때 CO² 발생 등 환경오염물질의 배출이 적은 재료라고 할 수 있다.

섬유강화복합재료(FRP: Fiber Reinforced Polymer composite)는 고분자 폴리머에 섬유를 보강재로 사용한 기능성 복합재료로써 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 500만톤 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.

천연섬유강화복합재료라고도 불리는 바이오복합재료(Biocomposite)는 보강재로 천연 섬유(Natural fiber)를 사용하고 매트릭스(Matrix) 수지로는 생분해성 고분자를 사용하여 일부 또는 완전한 생분해 능력을 갖추고 있는 소재를 일컫는다. 바이오복합재료의 보강재로 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 환경친화적이고 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 비목재섬유인 케나프를 보강섬유로 사용하여 열저항 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(threedoor)의 하부에 외장재로서 처음 사용한 것이 2005년 9월에 발표된 바 있다. 미쯔비시자동차는 아이씨현 산

업기술연구소와 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.

본 연구에서는 바이오복합재료의 천연섬유 보강재로써 주를 이루고있는 육지식물의 비목재섬유인 케나프, 헤네킨과 목재섬유인 활엽수 펄프와 함께, 현재 기능성 종이의 제조를 위한 펄프의 원료로서 연구를 활발히 진행하고 있는 바다식물의 한 종류인 홍조류펄프를 이용한 바이오복합재료를 제조하여 그 열적·기계적 특성을 비교·분석하였다.

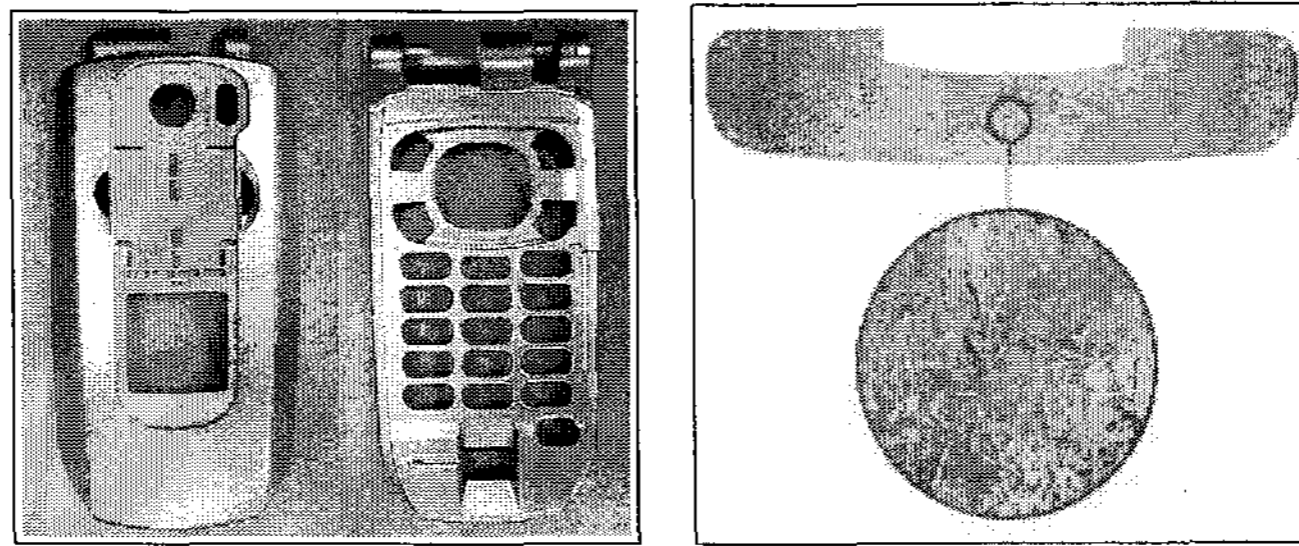


Fig. 1. Practical using of bio-composite reinforced with natural fibers.(Housing of mobile phone and interior materials of automobiles.)

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

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

천연섬유 보강재로 사용된 홍조류는 제주도산 우뚝가사리로서 (주)폐가서스 연구소에서 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 밀봉·보관 후 사용하였다. 표백되지 아니한 펄프도 사용하였는데 RAF (Red algae fiber) 로 표기하였다.

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

홍조류펄프와 다른 목재펄프와 비목재펄프를 비교하기 위하여 비목재펄프로는 선인장에서 추출한 henequen 섬유, kenaf 인피섬유를 사용하였고, 목재펄프로는 활엽수 표백 펄프를 사용하여 비교하였다.

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 일반목재펄프와 비교·관찰하였다.

2.3.2.2 홍조류섬유의 결정성 분석

XRD(Rigaku-D/MAX 2000, Ultima+, Japan) 측정장치를 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 질소 분위기로 유지(100ml/min)하였고, 10°C/min의 승온속도로 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 50mm×50mm이며, 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·비목재 보강 복합재료의 동역학적 특성은 Dynamic mechanical analyzer (DMA Q-800, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. 이 실험에서는 제조된 복합재료의 온도별 저장탄성율을 확인하였다.

2.3.3.3 홍조류섬유 보강 복합재료의 열안정성 분석

홍조류섬유 및 일반 목재·비목재 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.

2.3.3.4 홍조류섬유 보강 복합재료의 계면특성 분석

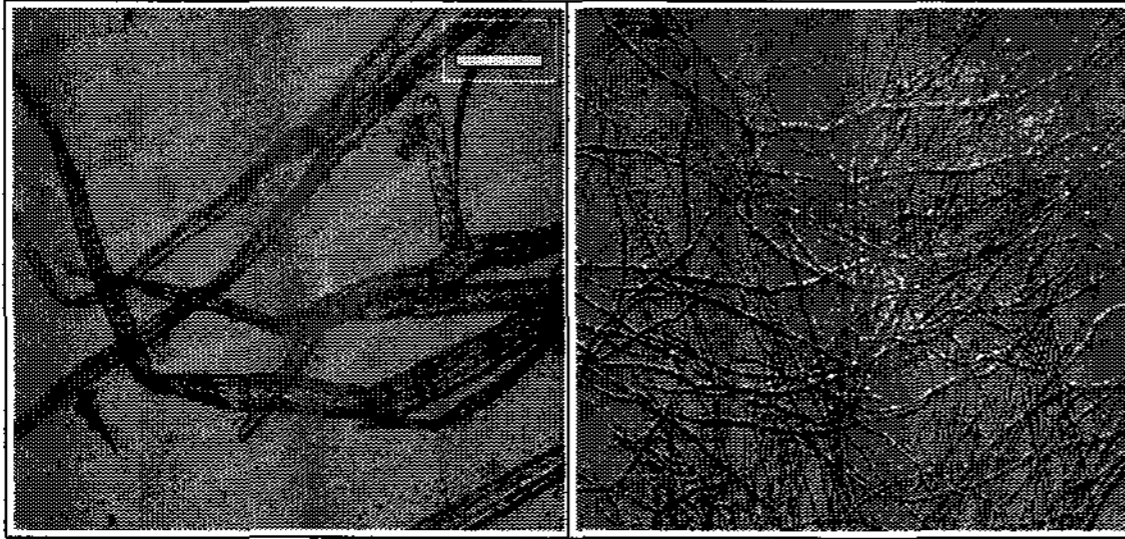
보강섬유와 매트릭스간의 접착을 살펴보기 위해 전자주사현미경(SEM; Scanning Electron Microscope, KL30, Philips, Netherlands)을 사용하여 제조된 복합재료의 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 홍조류섬유의 특성 분석

3.1.1 홍조류섬유의 형태 관찰

홍조류섬유의 형태를 광학비디오현미경으로 관찰한 결과를 그림 2와 표 1에서 나타내었다. 홍조류섬유는 일반 목재섬유에 비해 섬유장은 2~8배, 섬유폭은 약 10배정도로 가늘고 짧다. 또한 홍조류섬유는 이러한 가늘고 짧은 섬유의 형태가 거의 일정하기 때문에 매트릭스와의 결합에 있어서 비목재섬유나 목재섬유보다 큰 비표면적을 가질 수 있음을 확인할 수 있었다.



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

Table. 1

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.

3.1.2 홍조류섬유의 결정성 분석

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

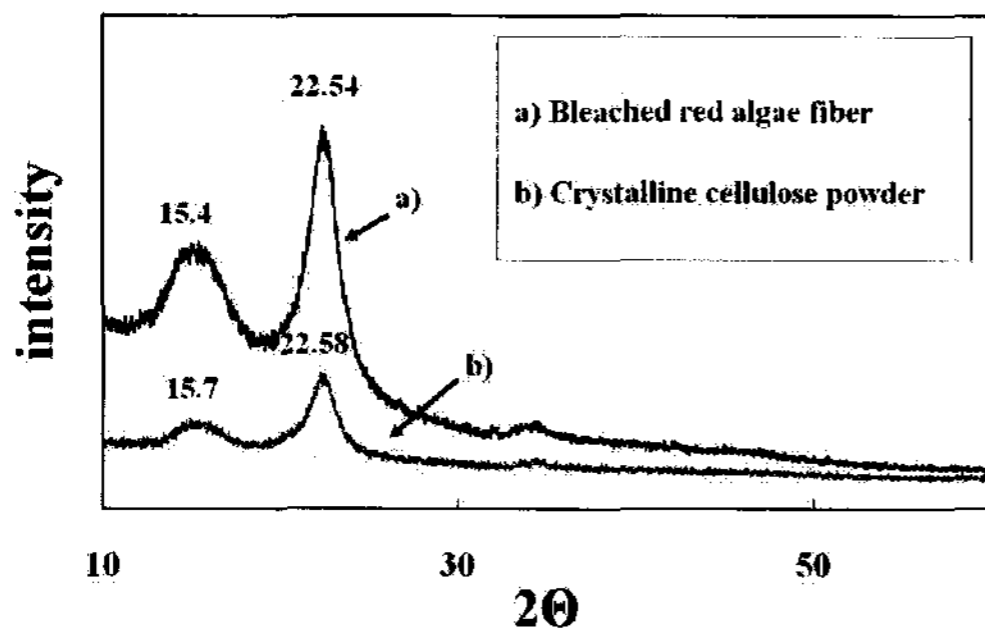


Fig. 3. XRD pattern bleached red algae fiber, and crystalline cellulose powder.

3.1.3 홍조류섬유의 열안정성 분석

홍조류섬유의 열분해 온도는 그림 4에서 보는 바와 같이 355.66°C 로서 353.81°C 인 cellulose에 비해 높다. 반면 홍조류 원료는 섬유를 둘러싸고 있는 점액질 물질에 의한 영향으로 311.84°C 부근에서 넓게 열분해 되는 특성을 보였다. 홍조류섬유가 cellulose보다 높은 온도에서 열분해 된다는 것은 바다식물인 홍조류섬유가 cellulose를 기반으로 하는 목재 및 비목재 섬유보다 열적으로 안정하다는 결과를 보여주었다.

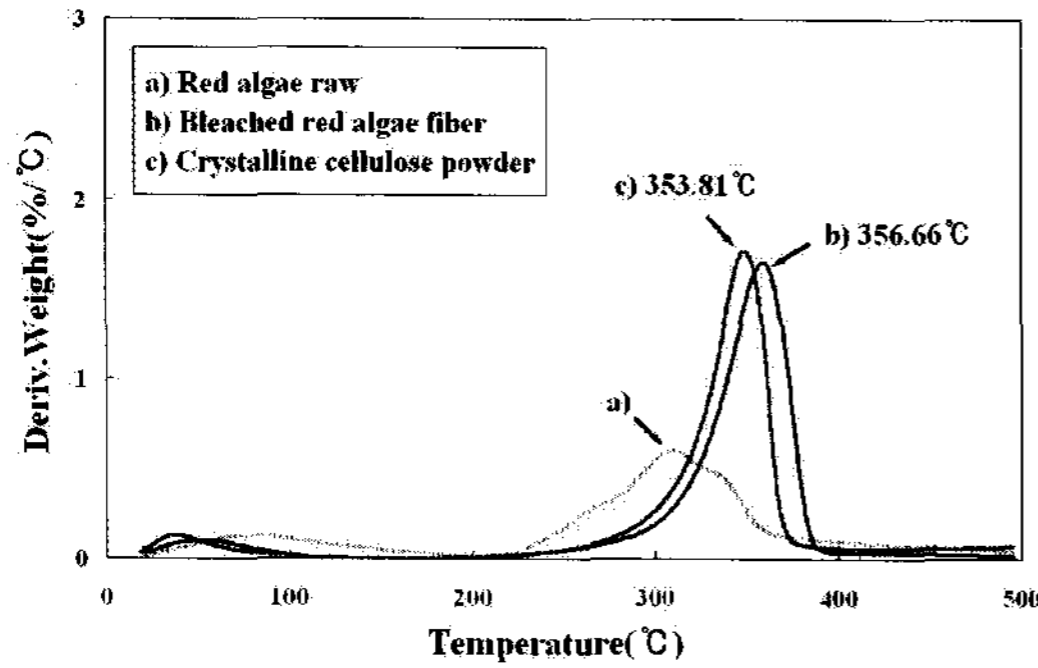


Fig. 4. DTG thermograms showing the thermal stability of red algae raw materials, bleached red algae fiber, and crystalline cellulose powder.

3.2 홍조류섬유 보강 복합재료의 특성 분석

3.2.1 홍조류섬유 보강 복합재료의 동역학적 특성 분석

표 2는 여러 비목재섬유와 활엽수 펄프로 보강하여 제조한 복합재료와 홍조류섬유 보강 복합재료의 저장탄성율을 온도에 따라 정리한 것이다. 매트릭스에 비해 섬유를 보강한 복합재료의 저장탄성율이 증가한 것은 자명하며, 특히 -100°C 에서 홍조류섬유 보강 복합재료가 가장 높은 저장탄성율을 나타냈다. 이는 특수한 환경(초저온)에 필요한 복합재료의 역할로서 홍조류섬유가 일반 천연섬유보다 효과적이라는 사실을 알게 하는 것이었다.

	-100°C	0°C	25°C	100°C
PBS	4.28	1.05	0.86	0.49
HQ/PBS	4.85	2.73	2.51	1.91
Kenaf/PBS	6.46	4.08	3.77	3.06
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

* storage modulus(Gpa)

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

3.2.3 홍조류섬유 보강 복합재료의 열안정성 분석

그림 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. 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 긍정적으로 평가될 수 있는 결과였다.

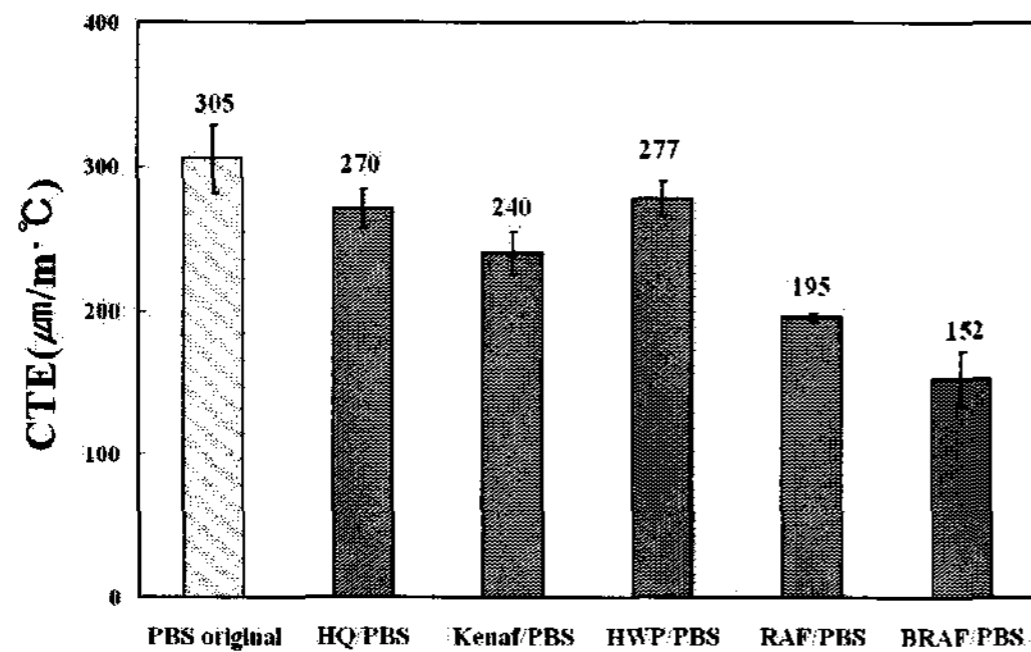


Fig. 5. The thermal expansion coefficient (bottom) showing the thermomechanical behavior of PBS and various natural fiber reinforced biocomposites.

3.2.3 홍조류섬유 보강 복합재료의 계면특성 분석

그림 6은 홍조류섬유 보강 복합재료의 파단면을 관찰한 것이다. 보는 바와 같이 홍조류섬유는 일정한 섬유폭을 가지며 매트릭스인 PBS수지와 매우 효과적인 결합을 이루었다.

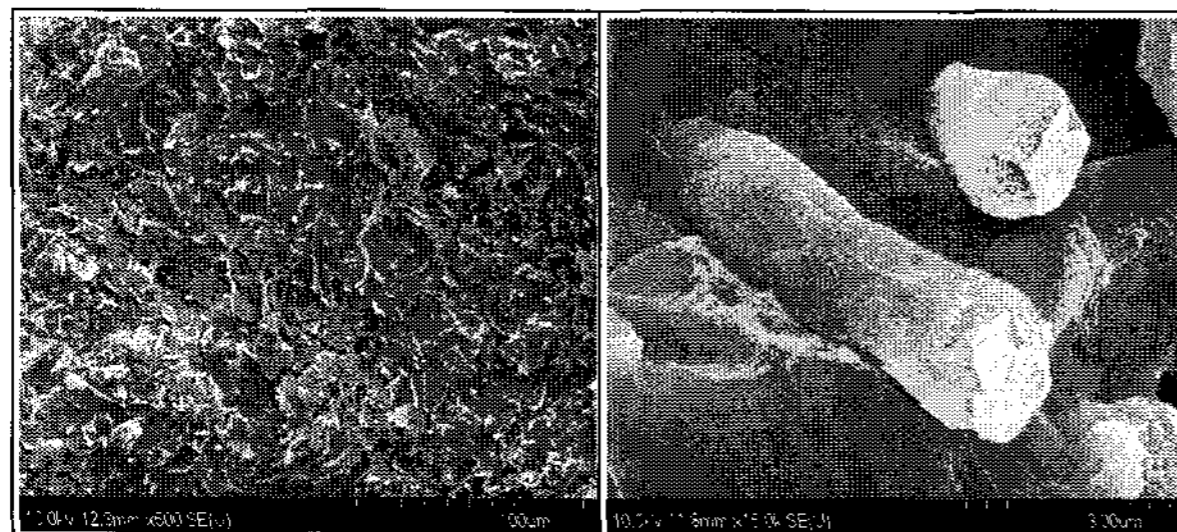


Fig. 6. Scanning electron micrographs showing the fractured surfaces of BRAF/PBS biocomposite reinforced with the bleached red algae fibers. (X 500),(X15,000)

4. 결 론

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 일정하다. 홍조류섬유의 결정성은 cellulose와 매우 유사하며, 특히 열분해온도는 cellulose보다도 높다. 홍조류섬유 보강 복합재료의 -100°C 에서의 저장탄성율은 기타 비목재섬유 또는 목재펄프에 비해 높았으며 열에 대한 안정성 및 열팽창에 대한 안정성 또한 홍조류섬유 보강 복합재료가 뛰어났다. 가늘고 길이가 일정한 홍조류섬유의 특성으로 매트릭스 수지와 뛰어난 분산 및 계면접착을 보이면서 성공적인 홍조류섬유 보강 바이오복합재료를 제조할 수 있었다. 홍조류섬유 보강재는 열팽창이 매우 적고, 그 크기가 매우 작아서 정밀가공이 필요한 고분자 복합재료에 매우 유용하게 사용될 것으로 전망된다.

이와같은 결과는 바다식물의 한 종류인 홍조류의 섬유사용이 복합재료의 보강재로서도 매우 효과적임을 알 수 있었고, 다른 비목재섬유나 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, Lee SG, Park WH, Han SO. Eco-friendly Biocomposite Materials Using Biofibers. Polym Sci Tech 2002;13(4):460-476.
- [2] Mohanty AK, Khan M, Hinrichsen G. Surface modification of jute and its

influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites. *Comp Sci Tech* 2000;60(7):1115-1124.

[3] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Surface modifications of natural fibres and performance of the resulting biocomposites. *Comp Interfaces* 2001;8(5):313-343.

[4] Lee SM, Cho D, Park WH, Lee SG, Han SO, Drzal LT. Novel silk/poly(butylene succinate) biocomposites: the effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties. *Comp Sci Tech* 2005;65:647-657.

[5] Han SO, Lee SM, Park WH, Cho D. Mechanical and thermal properties of waste silk fiber-reinforced poly(butylene succinate) biocomposites. *Appl Polym Sci* 2006;100(6):4972-4980.

[6] Han SO, Han MH, 226thACS National Meeting, PMSE Division, PMSE357 Preprint, September 7-11, 2003, New York, USA.

[7] Seo YB, Lee YW, Lee CH, Yu HC, Boo SM. Red algae pulp and its use in papermaking. *Advances in Pulp & Paper Science and Technologies: 2006 Pan Pacific Conference proceedings*, Seoul, Korea: KTAPPI, 2006. P. 153-159.