

왕겨를 이용한 바이오 복합재의 기계적 특성

김태화*, 유혜진*, 한현각*, 이기웅**, 주덕기**

*순천향대학교 나노화학공학과

** (주)한양소재

chemhan@sch.ac.kr

The mechanical properties of Rice husk reinforced Bio-composites

Tae Hwa Kim*, Hye Jin You*, Hyun Kak Han*, Ki Woong Lee**,
Deuk Ki Joo**

*Dept. of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

**HanyangAdvanced Materials Inc.

요 약

본 연구에서 NaOH, Acetic acid, Silane 처리는 천연섬유와 matrix간의 계면 결합에 불리하게 작용하는 wax, lignin, hemicellose 등을 제거하기 위한 방법 중의 하나이다. 이러한 화학적 처리에 따른 왕겨 분말의 기계적 특성 변화를 관찰하였다. Scanning electron microscopy(SEM)으로 관찰한 표면의 상태가 NaOH, Acetic acid, Silane 처리를 하였던 왕겨 분말이 처리를 하지 않았던 왕겨 분말보다 비교적 깨끗해지고, 크랙이 발생함을 확인하였다. 또한 전처리가 된 상태에서 PP와 20, 30, 40%의 비율로 복합재를 제조하여 Universal Testing Machine(UTM)으로 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성률을 측정하였다. 또한, 왕겨의 입도 사이즈에 따라서 어떻게 변화 되는지 알아보았다.

1. 서론

최근 정부의 친환경 정책이 속속히 발표 되면서 천연 섬유와 분말을 이용한 복합소재에 대한 관심이 급증하고 있다.[1] 천연 재료를 이용한 바이오 복합재는 가격이 저렴하고 가공비용의 절감 및 재생성이 뛰어난 장점을 가지고 있다.[2]

현재 국내에서 왕겨는 연간 약 백만 톤 이상이 발생하고 있다. 왕겨는 발생량의 대부분을 연료로 사용하거나 축사의 깔개로 사용 후 퇴비로 활용하고 있으나 왕겨는 규소를 다량 함유한 판상 구조로 되어 있어 발열량이 부족하고 가축 분뇨의 흡습 능력이 떨어지며 토양을 오염시킬 우려가 있으므로 폐기물 수준으로 취급되게 되는데, 만약 산업용 원재료로 개발이 된다면 수입 대체효과, 농민의 소득증대 등의 많은 장점이 있다.[3]

왕겨 분말의 화학적 처리 방법 중 알칼리 처리와 Acetic acid 처리, Silane 처리는 처리 비용이 적게 들어 표면 처리에 많이 이용되고 있다.[4] 또한 이러한 표면 처리가 바이오 복합재의 계면 결합력을 증가시킨다는 연구 보고가 나오기도 하였다.

본 연구의 목적은 왕겨를 이용한 바이오 복합재의

기계적 특성을 측정하고 왕겨의 사이즈와 NaOH, Acetic acid, Silane을 이용한 화학적 전처리를 통하여 왕겨 분말의 기계적 특성 변화를 관찰하는 것이다. 왕겨분말의 NaOH, Acetic acid, Silane 처리를 통한 특성의 변화를 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용해 표면을 관찰하고, T-die 압출기로 복합재를 제작, UTM(Universal Testing Machine)으로 기계적 물성치를 측정하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 왕겨분말은 입자크기가 155, 165, 198 μ m 였으며, (주)새론 휠러에서 제공받았다. 그리고 NaOH와 Acetic acid는 (주) 삼전화학, Silane은 Aldrich사의 것을 구입하여 사용하였다.

2.2. NaOH 처리

왕겨 분말을 각각 1.5%, 3%, 9%의 NaOH 용액 속에 교반기를 이용하여 30분, 1시간, 1시간30분 동안 처리를 하였다. 왕겨 분말을 증류수를 이용하여 수차례 세척을 시킨 후 60 \pm 5 $^{\circ}$ C의 오븐에서 건조시켰다.

2.3. Acetic acid 처리

왕겨 분말을 각각 1.5, 3, 9%의 Acetic acid 용액 속에 교반기를 이용하여 30분, 1시간, 1시간 30분 동안 처리를 하였다. 왕겨 분말을 증류수를 이용하여 수차례 세척을 시킨 후 60±3℃의 오븐에서 건조시켰다.

2.4. Silane 처리

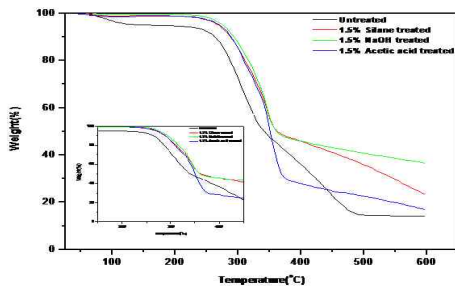
왕겨 분말을 각각 1.5, 3, 9%의 (3-Aminopropyl) triethoxysilane 용액 속에 교반기를 이용하여 30분, 1시간, 1시간 30분 동안 처리를 하였다. 왕겨 분말을 증류수를 이용하여 수차례 세척을 시킨 후 60±3℃의 오븐에서 건조시켰다.

2.5. 측정 및 분석

왕겨 분말의 전처리에 따른 수분흡수율의 측정을 위해 FD-600(Kett Co.)을 이용하여 측정을 실시하였다. 이때 각 시료의 무게는 소수점 둘째 자리까지의 오차만을 허용하였다. 그리고JSM-6701F(JEOL Ltd.)를 이용하여 표면을 관찰하고 EDS를 이용하여 왕겨 분말의 성분을 분석하였다. 마지막으로 TGA를 이용해 열분해 온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TGA 분석

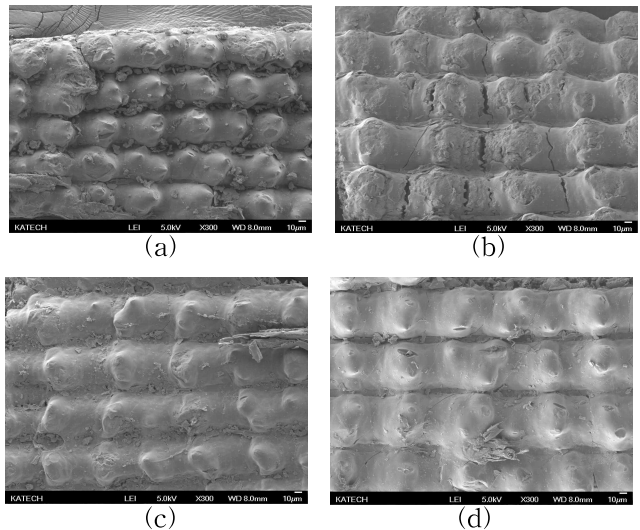


[그림 2] 처리 된 왕겨 분말의 TGA 열분석

그림 2는 전처리를 하지 않은 왕겨 분말과 NaOH, Acetic acid, Silane 처리를 한 왕겨 분말의 TGA 열분석 그래프 이다. 왕겨는 hemicellulose, cellulose, lignin, 이 세 개의 성분이 주를 이룬다.[5] hemicellulose, cellulose, lignin의 열분해 온도 영역은 각각 다르다.[6] hemicellulose는 가장 낮은 온도 영역인 150~500℃ 이고 cellulose는 좁은 온도 영역인 275~350℃에서 열분해 된다. 반면 리그닌 경우 250~500℃의 넓은 온도 영역에서 열분해 된다. 전처리를 하지 않은 왕겨 분말은 100℃ 근방에서 열분해가 시작 되는데 이

는 휘발성분과 hemicellulose의 열분해가 시작 되었다고 판단된다. 또한 모든 왕겨 분말에서 300℃부근에서 변곡점을 보이게 되는데, 이것은 hemicellulose의 열분해가 시작한 이후 cellulose의 열분해가 연속적으로 발생한 결과라고 생각된다.[7] 그리고 350℃ 이후로는 열분해에 의한 무게 감소가 비교적 느리게 이루어지는데 이는 잔존하는 리그닌과 holocellulose (hemicellulose와 cellulose)의 열분해 반응 중 생성되는 소량의 char에 의함이라 생각된다.

3.2 형태학적 분석



[그림 3] 왕겨분말의 SEM 사진 : (a) untreated (b) silane treat (c) NaOH treated (d) Acetic acid treated

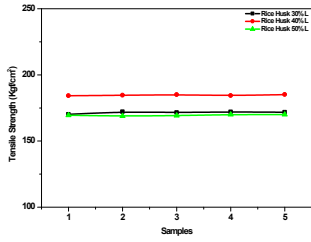
그림 3은 화학적으로 처리하지 않은 왕겨분말과 Silane, NaOH, Acetic acid 처리한 왕겨분말의 주사전자현미경 사진에 대하여 나타내었다. 그림 3-(a)에서 처리하지 않은 왕겨분말은 구형모양의 돌기들이 층층이 이루어져 있다.[8] 그리고 표면에서는 많은 이물질이 관찰되었다. 이러한 물질들로 인하여 바이오복합재 제조시 기질고분자와의 계면에서 결합력이 낮아지는 결과를 가져 오게 된다.[9] 그림 3-(b), (c), (d)에서는 처리된 왕겨분말의 표면이 다량의 이물질이 사라짐을 볼 수 있었고 그림3-(b)에서는 crack이 관찰되었다. 이러한 crack은 복합재의 기계적 성질을 저하하게 만드는 원인이 될 수 있다.[10]

3.3 기계적 특성

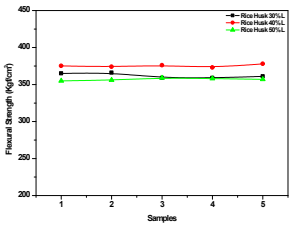
3.3.1 Volume Fraction에 따른 기계적 특성

그림 4는 왕겨 분말 사이즈 198µm의 왕겨를 통해 Volume Fraction에 따른 기계적 특성 분석 결과이

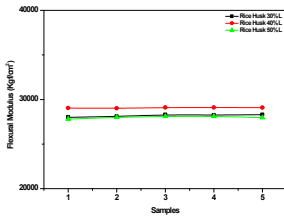
다. (a)는 왕겨/PP 복합재의 보강재의 함량에 따른 인장강도를 나타낸 결과로 왕겨 Volume Fraction이 40%일 때, 가장 높은 인장강도 값을 나타내었다.



(a)



(b)

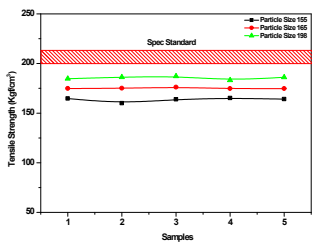


(c)

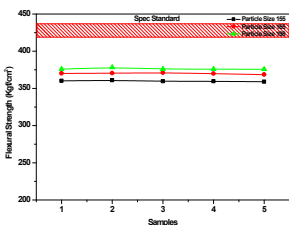
[그림 4] 왕겨의 Volume Fraction에 따른 기계적 특성 비교 : (a) 인장강도 (b) 굴곡강도 (c) 굴곡탄성율

(b)는 왕겨/PP 복합재의 굴곡강도 결과로 인장강도와 마찬가지로 왕겨 Volume Fraction이 40%일 때, 가장 높은 결과를 보인다. 또한 (c)는 왕겨/PP 복합재의 굴곡탄성율의 결과로 인장강도 및 굴곡강도의 결과와 마찬가지로 왕겨 Volume Fraction이 40% 일 때, 가장 높은 결과를 보였다. 최종적으로 왕겨는 Volume Fraction이 40% 일 때 최적의 기계적 특성을 확인하였다.

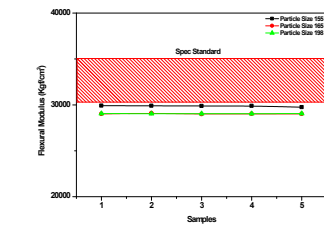
3.3.2 사이즈에 따른 기계적 특성



(a)



(b)

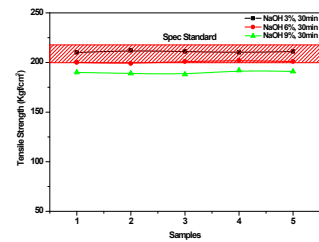


(c)

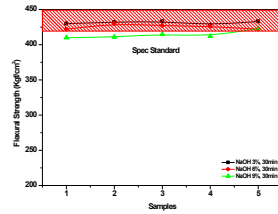
[그림 5] 왕겨의 Particle Size에 따른 기계적 특성 비교 : (a) 인장강도 (b) 굴곡강도 (c) 굴곡탄성율

그림5는 왕겨분말 Particle Size에 따른 기계적 특성 분석 결과로 왕겨분말의 Volume Fraction이 40%일 때 가장 높은 기계적 특성 결과를 토대로 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성율을 측정하였으며, (a)에서 보는 바와 같이 Particle Size가 198 μ m 일 때 가장 높은 인장강도 값을 보였다. (b)는 Particle Size에 따른 굴곡강도를 나타낸 결과로 인장강도와 마찬가지로 Particle Size가 198 μ m 일 때 가장 높은 굴곡 강도 값을 보였다. (c)에서도 마찬가지로 Particle Size가 198 μ m일 때, 굴곡탄성율 값이 가장 높은 결과를 보였다.

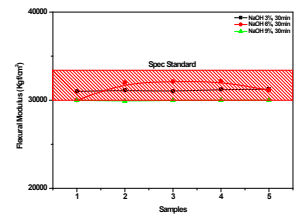
3.3.3 화학적 전처리(NaOH)에 따른 기계적 특성



(a)



(b)



(c)

[그림 6] 화학적 전처리에 따른 기계적 특성 비교 : (a) 인장강도 (b) 굴곡강도 (c) 굴곡탄성율

그림6은 화학적 전처리에 따른 기계적 특성 분석 변화를 나타낸 결과로 형태학적 분석 결과 및 열분해 거동을 통해 확인한 전처리 조건인 NaOH 1.5%, 3%, 9%농도에서 30분간 처리된 시료를 가지고 측정하였다. (a)에서 보는 바와 같이 인장강도 결과에서는 NaOH 1.5%, 3% 농도에서 전처리된 왕겨분말이 자동차 Material Standard에 만족하는 인장강도 결과를 나타내었다. (b)에서도 마찬가지로 NaOH 1.5%, 3% 농도에서 전처리된 왕겨분말이 자동차 Material Standard에 만족하는 굴곡강도를 보였고, (c)에서도 NaOH 1.5%, 3% 농도에서 전처리된 왕겨분말이 자동차 Material Standard에 만족하는 굴곡탄성율을 보였다. 따라서, 화학적 전처리에 따른 기계적 특성 변화는 NaOH 1.5%, 3%일 때 기계적 특성이 자동차 Material Standard에 만족하는 특성을 확인하였다. 그러나 NaOH 3%일 때는 형태학적 분석 결과가 다소

불안정 하므로 적정한 화학적 전처리 조건은 NaOH 1.5%의 농도에서 30분간 처리된 왕겨분말이며, 이를 이용한 바이오 복합재를 제작하는 것이 가장 좋은 물성치를 얻을 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 PP와 왕겨분말의 계면 결합을 향상시키기 위하여 왕겨분말에 Silane, NaOH, Acetic acid 처리를 한 후 이에 따른 기계적 특성을 알아보았다. 왕겨 분말과 PP의 비를 각각 2:8, 3:7, 4:6의 비로 하였을 때, 왕겨 분말 40%, PP 60%에서 가장 높은 물성치를 얻을 수 있었다. 왕겨 분말은 NaOH을 이용한 전처리가 가장 좋은 형태를 띠며, 이는 기계적 특성파도 연관이 있었다. 따라서, NaOH 처리된 왕겨 분말을 이용한 복합재가 가장 높은 물성치를 얻었다. 왕겨 분말의 입도 사이즈는 198 μ m일 때 가장 높은 물성치를 얻었는데, 이는 왕겨 분말의 전처리를 통해 계면결합력이 높아지면서 큰 사이즈의 분말이 PP 복합재 속에서 골격 역할을 하기가 더 수월하기 때문이라고 생각이 된다.

따라서, 왕겨 분말 사이즈 198 μ m, NaOH 1.5% 용액을 이용하여 30분간 전처리를 시행 한 후 T-Die 압출기로 복합재를 만들게 되었을 경우 자동차 Material Standard에 상위하는 기계적 강도를 얻을 수 있었다.

참고문헌

- [1] Gauthier R, C.Joly,A.C.Coupas, H.Gauthier,and M.Escoubes."Interface in polyolefin/celulosic fiber composites: Chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture.", Polymer Composites,237~300 (1998)
- [2] Bledzki A.K and J.Gassan, "Composites reinforced with cellulose based fibres."Progress in polymer science, 221~274 (1999)
- [3] S.J.Park "Element Composition of Rice Husk and Rice Husk Ash in Korea"
- [4] Vera A.A and A.Vazquez,"Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/ sisal fiber composites.", Composites Part A (2006)
- [5] M. PATEL, A. KARERA, P. PRASANNA, "Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE (1987)
- [6] K. Raveendran, A. Ganesh, and K. C. Khilar, Fuel, 75, 987 (1996)
- [7] Dong Kyoo Park, Myung Won Seo, Jeong Hoi Goo,etc "Pyrolysis Characteristics of Sawdust and Rice Husk", Korean Ind. Eng. Chem., 415~423 (2007)
- [8] M. PATEL, X-ray Spectrometry 10 (2) (1981)
- [9] Rong M.Z, M.Q.Zhang, Y.Liu,etc."The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites.", Composites Science and Technology,1437~1447 (2001)
- [10] Dong Kyoo Park, Myung Won Seo, Jeong Hoi Goo,etc "Pyrolysis Characteristics of Sawdust and Rice Husk", Korean Ind. Eng. Chem., 415~423 (2007)