

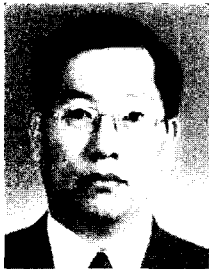
# 바이오 섬유를 이용한 환경친화성 바이오 복합재료

조 동 환 · 이 승 구 · 박 원 호 · 한 성 옥

## 1. 서 론

천연섬유 복합재료라고<sup>1</sup> 불리던 바이오복합재료는 일반적으로 보강섬유로서 바이오섬유 또는 천연섬유와 매트릭스로서 생분해성 고분자 또는 비생분해성 고분자로 구성되어 있다.<sup>2,3</sup> 이를 구성하고 있

는 주요 두 성분 모두 또는 한 성분만이 생분해 능력을 지니고 있기 때문에 그 복합재료 역시 생분해 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 사실 이 분야는 지난 수십 년 동안 천연섬유의 생산지 영향 때문에 인도, 동남아시아, 남아메리카 및 아프리카 등 몇몇 개발도상국이나 후진국에서 연구가 진행되어오



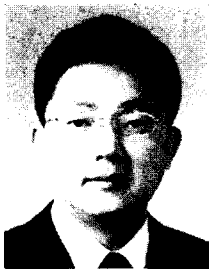
조동환

1984 인하대학교 고분자공학과 (학사)  
 1987 미국 Akron 대학교, Polymer Science (M.S.)  
 1990 미국 Akron 대학교, Polymer Science (Ph.D.)  
 1991 미국 Akron 대학교, Institute of Polymer Science (Post-doc)  
 1991~1994 국방과학연구소 (선임연구원)  
 1998~1999 미국 미시간주립대학교 복합재료센터 방문교수  
 1994~현재 금오공과대학교 고분자공학과 부교수



박원호

1985 서울대학교 섬유공학과 (학사)  
 1987 서울대학교 섬유공학과 (석사)  
 1993 서울대학교 섬유공학과 (박사)  
 1996~1997 미국 UMass 박사후 연구원  
 1993~1999 금오공과대학교 고분자공학과 부교수  
 1999~현재 충남대학교 섬유공학과 부교수



이승구

1985 한양대학교 섬유공학과 (학사)  
 1987 한양대학교 섬유공학과 (석사)  
 1995 서울대학교 섬유고분자공학과 (박사)  
 1987~1996 국방과학연구소 선임연구원  
 1996~현재 충남대학교 섬유공학과 조교수



한성옥

1983 이화여자대학교 화학과 (학사)  
 1985 이화여자대학교 화학과 (석사)  
 1994 이화여자대학교 화학과 (박사)  
 1999~2001 미국 미시간주립대학교 복합재료센터 방문연구  
 1985~현재 한국에너지기술연구원 선임연구원

### Eco-friendly Biocomposite Materials Using Biofibers

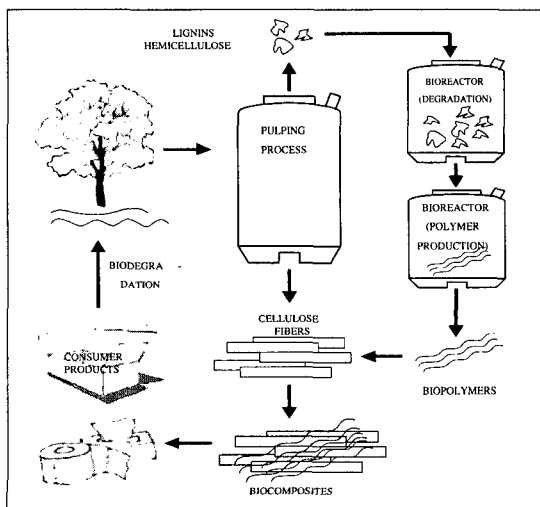
금오공과대학교 고분자공학과 (Donghwan Cho, Department of Polymer Science & Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea)

충남대학교 섬유공학과 (Seung Goo Lee and Won Ho Park, Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

한국에너지기술연구원 (Seong Ok Han, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea)

다가 최근 미국과 유럽의 몇몇 선진국에서 큰 관심을 가지면서 부각되기 시작하였다. 그 이유는 새로운 환경 법규, 사회적 관심 그리고 점점 높아지고 있는 환경의 중요성에 대한 인식과 함께 환경친화적인 새로운 소재에 대한 개발을 요구하고 있으며, 아울러 최근 전 세계적으로 관심을 받고 있는 바이오기술(BT)에 대한 연구가 크게 증가하고 있기 때문이다.<sup>4</sup>

지금까지 주로 사용되고 있는 섬유강화 복합재료의 보강재로는 유리섬유, 탄소섬유와 합성고분자 섬유이다. 이들은 모두 자연 환경에서 거의 영구적으로 분해가 되지 않기 때문에 그 폐기물은 환경오염 면에서 큰 문제로 대두되고 있다. 각종 섬유강화 복합재료는 전세계적으로 2000년에는 500만톤 이상이 사용되었으며, 이 중에서 80% 이상이 유리섬유를 사용한 복합재료이었다. 따라서 이에 대한 유리섬유를 대체할 수 있는 자연 환경에서 수년 내에 생분해가 가능한 보강재의 개발이 절실히 요구되어 왔다. 이러한 요구에 맞추어 여러 선진국의 산업체들은 점점 고갈되어가고 있는 석유를 바탕으로 하는 소재 공급원을 천연소재 및 농작물 자원을 바탕으로 하는 환경친화적 소재로 대체하려는 노력을 기울이고 있다.<sup>5-8</sup> 특히, 환경친화성 바이오복합재료와 관련해서는 현재 선진국의 자동차 제조 기업에서 향후 결과와 응용 가능성에 대한 긍정적인 기대를 가지고 연구개발에 많은 관심과 투자를 하고 있다.<sup>9-13</sup> **그림 1**은 친환경성 바이오복합재료의 제조, 생산 그리고 환경에서의 분해 및 재활용에 이르는 순환 시스템

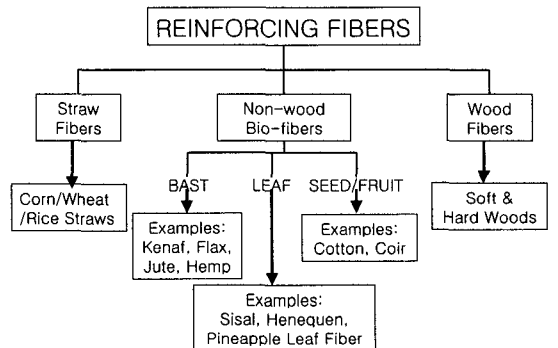


**그림 1.** 바이오복합재료의 환경 시스템에서의 순환도.

을 도식적으로 보여준다.

바이오복합재료를 구성하고 있는 천연섬유는 그 출원에 따라 껍질/줄기류(bast), 잎류(leaf), 그리고 씨/열매류(seed/fruit) 같은 식물성 원료와 실크섬유 같은 동물성 원료로 분류하고 있다.<sup>3</sup> 그러나, 자원 수급의 용이성과 가격 및 물성, 그리고 사회적 인식 등을 고려할 때 식물성 원료의 적용 가능성이 크다 할 수 있다. 식물성 원료 중 가장 잘 알려진 예로는 껍질/줄기류에는 마 종류인 황마(jute), 아마(flax), 대마(hemp), 저마(ramie), 양마(kenaf), 모시, 잎류에는 용설란의 일종인 사이잘(sisal), 헤네킨(henequen), 파인에플잎 섬유, 그리고 씨/열매류로는 목화섬유, 야자 일종인 코이어(coir) 또는 코코넛 섬유 등이 있다. 그 외에도 대나무나 벚짚이나 밀짚도 흥미있는 대상이 될 수 있다. **그림 2**는 바이오복합재료의 보강재로 사용되고 있는 또는 사용가능성이 있는 바이오섬유를 분류한 것이다. 바이오복합재료용 생분해성 고분자매트릭스로서 가장 잘 알려진 예는 poly( $\alpha$ -hydroxy acid), poly( $\beta$ -hydroxyalkanoate)s (PHAs), 그리고 poly(alkylene dicarboxylate) 같은 지방족 폴리에스테르가 주종을 이루고 있다.<sup>2</sup> 또한, 셀룰로스 아세테이트, starch 류의 플라스틱, 그 외에도 soybean oil과 같은 식물성 오일로부터 얻어질 수 있는 플라스틱 등이 그 관심 대상이 되고 있다.<sup>3</sup> **그림 3**에는 바이오복합재료의 매트릭스로서 사용중이거나 사용가능성이 있는 생분해성 고분자를 알기 쉽게 분류하였다.

산업현장의 현실, 응용 가능성 및 종합적 물성을 고려할 때, 특히 자동차 산업을 중심으로 한 여러 산업 분야에서 유리섬유 보강재의 대체용 천연섬유



**그림 2.** 바이오복합재료를 위한 바이오섬유 보강재의 분류.

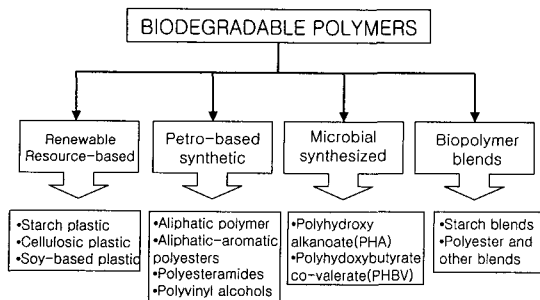


그림 3. 바이오복합재료를 위한 생분해성 바이오고분자 매트릭스의 분류.

에 적절한 매트릭스로서 우선적으로 접근이 가능한 것은 생분해 특성이 없는 열가소성 및 열경화성 고분자 매트릭스이다. 그 중에서도 경제성, 물성, 공정성, 환경 및 재활용성을 종합하면 폴리프로필렌(PP)이 가장 응용 잠재력이 있는 것으로 조사되었으며, 현재 미국과 유럽에서는 자동차에 쓰이는 유리섬유 강화 고분자복합재료의 대체 목적으로 활발한 연구 개발이 진행 중에 있다.<sup>11,13,14</sup> 그러므로, 생분해성 천연섬유 보강재와 생분해성 고분자 매트릭스로 이루어진 완전한 바이오복합재료의 개발과 함께, 단계적으로 바이오섬유와 기존의 비생분해성 합성고분자 매트릭스를 대상으로 하는 바이오복합재료의 개발도 현실적으로 필요하다.

따라서, 본 고에서는 바이오복합재료에 대한 중요성을 강조하고 그 개념에 대한 이해를 돕고자 복합재료를 구성하는 바이오섬유와 바이오매트릭스에 대하여 소개하고, 바이오복합재료 제조, 물성 및 응용에 대하여 기술하고자 한다.

## 2. 바이오섬유 (Biofibers)

바이오복합재료에 사용 가능한 보강섬유로는 주로 마, 실크, 면 등의 천연섬유와 일부 생분해가 가능한 합성섬유를 들 수 있는데, 통칭하여 일명 “바이오섬유”라고 부른다. 보강재로 사용하기 위해 바이오섬유에 요구되는 기본적인 고려사항은 유리섬유 수준의 물성을 기본으로 하며, 대량 생산성과 경제성 등이 필수적이며 수년 내에 환경에서 분해될 수 있어야 하며, 생분해성 고분자 수지와 복합하여 바이오복합재료를 제조하기 쉬워야 한다는 요구조건이 있다. 그 외의 중요한 요구물성은 파단신도, 내열성, 섬유-매트릭스간 접착성, 동적 물성,

수명(물성 유지기간), 가격과 생산비 등이다.

생분해가 가능하며 우수한 물성과 경제성을 갖는 섬유는 대부분 천연섬유로 아마, 대마, 저마, 황마 등 마섬유가 가장 근접한 것으로 알려져 있다. 그 외에 인성 면에서 우수한 견섬유(silk)를 들 수 있다. 여러 종류의 마섬유의 경우 복합재료에 적용시킨 예로는 강도 면에서는 아마가, 탄성률 면에서는 대마가, 그리고 경제성 면에서는 황마가 가장 효과가 우수한 것으로 알려져 있다. 견섬유는 전통적으로 강도가 높은 장섬유 형태의 천연섬유로서 일부 방탄재료와 복합재료에 사용된 예가 있으며 성능을 대비한 경제성 면에서 경쟁력이 있다. 그 외에도 바이오복합재료 보강용 천연섬유로는 양마, 사이잘마, 면섬유 등이 이용되고 있다.

동물성인 견섬유를 제외한 식물성 천연섬유는 리그노셀룰로오스(lignocellulose)계의 기본 화학구조를 가지고 있으며, 자연계에서 광합성으로 만들어지는 것들로 지구상에 가장 풍부한 자원 중의 하나이다. 연간 자연계에서 만들어지는 양은  $2 \times 1,011$  톤으로 인간이 합성하여 사용하는 고분자의 양( $1.5 \times 108$  톤) 보다 훨씬 많으므로 생산량과 경제성에 있어서는 큰 문제가 없다. 이들 천연섬유는 앞으로 유전공학적 방법으로 대량생산이 가능해지면 공업용 소재로 더욱 각광을 받을 수 있을 것으로 예상된다.

이러한 천연섬유와 생분해성 바이오고분자를 복합하여 바이오복합재료를 형성할 경우 기존 유리섬유와 비교하여 기대할 수 있는 장점과 차별성 및 유망성을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 환경친화적 소재로 생분해성을 가져 폐기물에 의한 환경오염의 문제가 없다.
- 2) 일정 기간 사용 후 환경에서 폐기가 필요한 부품에 적용될 수 있고, 개질에 따라 폐기기간을 인위적으로 조절할 수 있다.
- 3) 기존 소재보다 가벼운 구조용 소재임: 유리섬유를 천연섬유로 대체하여 수송체 부품에 적용하면 경량화로 30% 이상의 연료절감 효과를 꾀할 수 있다.
- 4) 천연섬유는 생산지가 동남아로 성장이 빠르고 저가이므로 상대적으로 고가인 유리섬유를 수입할 필요가 없다.
- 5) 천연섬유는 성장 중 산소를 발생시키므로 대량 재배시 환경에 좋은 영향을 준다.
- 6) 천연섬유를 이용한 바이오복합재료 생산 작

**표 1.** 여러 가지 셀룰로오스계 천연 바이오섬유의 조성 비교

	Cotton	Jute	Flax	Ramie	Sisal
Cellulose	82.7	64.4	64.1	68.6	65.8
Hemi-cellulose	5.7	12.0	16.7	13.1	12.0
Pektin	5.7	0.2	1.8	1.9	0.8
Lignin	-	11.8	2.0	0.6	9.9
Water soluble	1.0	1.1	3.9	5.5	1.2
Wax	0.6	0.5	1.5	0.3	0.3
Water	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

업은 유리섬유를 사용한 경우보다 훨씬 인체와 환경에 안전하다.

### 2.1 천연섬유의 화학적 조성

바이오섬유의 주성분인 리그노셀룰로오스는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스(hemicellulose) 및 리그닌(lignin)으로 구성된다. 리그노셀룰로오스 내의 셀룰로오스의 량과 중합도는 섬유의 종류, 기후 및 나이에 따라 달라지게 된다. 셀룰로오스는 수산기를 가지고 있어 친수성이므로 섬유는 8-12% 정도의 수분률을 갖는다. 섬유의 물성은 셀룰로오스의 중합도에 크게 의존하며, 마와 같은 줄기섬유는 가장 높은 10,000 정도의 중합도를 가져서 인장물성도 가장 높은 편이다. 리그닌은 페놀계 화합물로 일반적으로는 생분해성이 높지 않으나, 셀룰로오스계 분해효소에 의해 분해가 가능하다. 표 1에 천연 섬유의 화학적 조성을 나타내었는데, 면을 제외하고 천연섬유의 조성은 대부분 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌, 펙틴(pectin), 왁스(wax) 그리고 수용해 물질로 구성되어 있다.

헤미셀룰로오스는 리그닌을 제거한 후에 남은 셀룰로오스와 연관된 다당류(펙틴은 제외)를 포함한다. 헤미셀룰로오스는 세 가지 측면에서 셀룰로오스와 다르다. 첫째, 셀룰로오스는 오직 1,4-D-glu-

<b>BIOLOGICAL DEGRADATION</b> Hemicellulose >>> Accessible Crystalline Cellulose > Non-crystalline Cellulose >>> Crystalline Cellulose >>>> Lignin
<b>MOISTURE SORPTION</b> Hemicellulose >> Accessible Cellulose >>> Non-crystalline Cellulose > Lignin >>> Crystalline Cellulose
<b>ULTRAVIOLET DEGRADATION</b> Lignin>>>> Hemicellulose > Accessible Crystalline Cellulose > Non-crystalline Cellulose >>> Crystalline Cellulose
<b>THERMAL DEGRADATION</b> Hemicellulose > Cellulose >>>> Lignin
<b>STRENGTH</b> Crystalline Cellulose >> Non-crystalline Cellulose+Hemicellulose+Lignin > Lignin

**그림 4.** 바이오섬유에서 리그노셀룰로오스의 분해경로와 특성의 비교.

copyranose 단위체를 갖고 있는 반면, 헤미셀룰로오스는 여러 가지 다른 당류를 함유한다. 둘째, 셀룰로오스는 선형고분자인 반면에 헤미셀룰로오스는 상당한 정도의 결사슬을 갖는다. 셋째, 셀룰로오스의 중합도는 헤미셀룰로오스의 중합도보다 약 10에서 100배 정도 더 높다. 그리고 셀룰로오스와 달리 헤미셀룰로오스의 조성은 식물마다 다르다. 리그노셀룰로오스계 바이오섬유는 세포벽 내의 헤미셀룰로오스와 특정 가수분해 효소계를 가지므로 생분해된다. 그림 4에는 리그노셀룰로오스 성분들이 여러 가지 경로로 분해될 때 각각의 분해성능이 어느 정도인지를 비교하여 나타내었다. 따라서 바이오섬유의 선정에서는 이러한 기본적인 특성, 분해성능 및 경제성을 함께 고려하여 선택해야 한다. 또한, 이를 이용한 바이오복합재료의 제조 공정, 물성, 최종 용도 및 사용 환경까지 종합적으로 고려하여야 한다.

### 2.2 바이오섬유의 물성

표 2에 각종 바이오섬유의 물성과 가격을 기준의 복합재료 보강용 E-유리섬유와 비교하였다. 마섬유들에 대한 강도와 강성을 밀도로 나눈 비강도

**표 2.** 천연 바이오섬유와 유리섬유의 여러 가지 특성 비교

Properties	E-glass	Flax	Hemp	Jute	Ramie	Coir	Sisal	Silk	Cotton
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.55	1.4	1.48	1.46	1.5	1.25	1.33	1.38	1.51
Tensile strength (MPa)	2400	800-1500	550-900	400-800	500	220	600-700	300-400	400
Specific strength	941	571-1071	371-608	274-548	333	176	451-526	217-290	265
Tensile modulus (GPa)	73	60-80	70	10-30	44	6	38	45	12
Specific modulus	29	26-46	47	7-21	29	5	29	33	8
Elongation at failure (%)	3	1.2-1.6	1.6	1.8	2	15-25	2-3	15	3-10
Moisture absorption (%)	8	7	8	12	12-17	10	11	11	8-25
Price/kg(\$), raw(mat/fabric)	1.3 (1.7/3.8)	0.5-1.5 (2/4)	0.6-1.8 (2/4)	0.35 1.5/0.9-2	1.5-2.5	0.25-0.5	0.6-0.7		1.5-2.2

와 비강성은 유리섬유와 비견할 만하다. 대마, 아마, 저마 섬유는 E-유리섬유와 동등한 비강성을 보여준다. 그러나 면섬유의 경우 너무 높은 신도로 인하여 보강재로는 부적절하다. 또한, 경제성을 고려하면 황마와 사이잘마 섬유가 유리섬유의 반 이하의 가격이며, 아마의 경우 거의 비슷한 수준의 가격이므로 상업적으로 이들 천연섬유가 경쟁력을 갖는 것을 알 수 있다.

바이오섬유의 선정에 있어서 또 한가지 고려해야 할 사항은 내열성이다. 바이오복합재료의 제조 공정에서 주어지는 200 °C 정도의 열을 견뎌내면서 물성의 저하가 없어야 한다. 저마섬유의 경우 200 °C 에서 10분간 유지하면 강도가 10% 정도 저하되나 매트릭스와 복합될 경우에는 강도가 덜 저하된다. 그리고, 천연섬유는 여러 가지 다른 방식으로 처리하면 기계적 성질을 변화시킬 수도 있다. 목재(wood)와 같이 벌기한 천연섬유의 탄성률은 약 10 GPa이 되는 반면, 목재로부터 40 GPa 이상의 탄성률을 갖는 셀룰로오스 섬유를 화학펄프 공정을 통해서 분리할 수도 있다. 또한 이런 섬유들은 기계적으로 약 70 GPa의 탄성률을 가진 microfibril로 분해가 가능하며, 가수분해에 의해서 더 세부적으로 분리될 수 있다. 이론적으로 셀룰로오스 사슬의 탄성률은 250 GPa 이상으로 계산되지만, microfibril로부터 이것을 분리하기 위한 기술이 아직 보고되고 있지 않다.

### 3. 바이오고분자 매트릭스(Biopolymer Matrix)

바이오복합재료에 사용되는 고분자 매트릭스는 현재까지는 PP, 에폭시 수지 등과 같은 일반 비생분해성 고분자가 많이 사용되어 왔다. 그러나 농업용과 공업용 및 각종 생활용품 등에 적용되는 합성 플라스틱 폐기물의 폐해가 알려진 이후로, 최근에는 복합재료의 환경친화성을 높이기 위하여 생분해성 고분자를 일반 고분자와 섞어 사용하거나, 생분해성 고분자를 100% 바이오복합재료의 고분자 매트릭스로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>15</sup> 현재까지 생분해성 고분자는 일반 고분자에 비하여 가격이 4~5배 비싸 주로 의료관련 분야에 많이 사용되어 왔으나, 대량 생산에 의한 가격 하락과 생분해성 고분자가 가지는 환경친화적 특성 때문에 바이오복합재료를 비롯한 여러 분야에서

사용량이 증가할 것으로 기대된다.

바이오고분자 매트릭스는 천연섬유 보강재를 집속시키고, 복합체의 형태를 안정화시키며 외부로부터의 하중을 전달해주는 등, 기본적인 매트릭스로서의 역할을 수행하면서 복합재료에 완전한 생분해성을 부여해 준다. 근본적으로 폐기 가능한 생분해성 매트릭스 물질에 대해서는 다음 사항들이 요구된다.

- 1) 완전히 생분해되는 재료
- 2) 폐기에 따른 역효과가 없으며, 독성이 없고, 물과 토양에 의한 여과에 문제가 없는 재료
- 3) 발효단계에서 분해되는 재료
- 4) 실험실 규모에서 파일럿 규모의 폐기 시설로 조절이 가능한 재료

현재까지 연구된 바이오복합재료의 매트릭스로 사용이 가능한 천연 및 합성 생분해성 수지를 **표 3**에 소개하였다.<sup>2</sup>

바이오복합재료에 적용되는 바이오고분자 매트릭스를 분류하는 방법은 **그림 2**에 소개된 바와 같이 여러 방법이 있다. 열적 거동에 따라 열가소성과 열경화성 수지로 분류할 수 있으며, 성분 따라 혹은 화학구조에 따라 분류할 수도 있다. 또한 어떻게 만들어지는가에 따라 생합성(biosynthetic)형 반생합성(semi-biosynthetic)형, 화학합성(chemo-synthetic)형으로 분류할 수도 있다. 본 절에서는 합성경로에 따라 설명하기로 한다. 생합성형 고분자는 자연계에서 쉽게 생분해되며, 반생합성형과 화학합성형도 생합성형과 유사한 화학구조를 가지면 생분해가 가능하다. 따라서 생분해능은 소재의 기원이 어디인가 보다는 화학구조와 분해환경에 의존한다고 할 수 있다.

먼저, 전분(starch)이나 셀룰로오스와 같은 생합성형 고분자는 열가소성 수지 형태로 복합재료의 매트릭스로 적용하기 위해서는 공정에 적합하도록 물리적 혹은 화학적으로 개질하여야 한다. 예를 들면, 전분의 경우 글리세린이나 물과 같은 가소제를 사용하거나, 물성을 높이기 위하여 공중합체를 첨가하기도 한다(**표 3**의 Mater-Bi). 또한 전분이나 셀룰로오스가 가지고 있는 수산기를 에스테르화시킴으로써 기본 구조는 유지하면서 열가소성을 부여할 수도 있다(**표 3**의 Sconacell A, BIOCETA). 그러나 이러한 개질에 의하여 모체 고분자의 화학적, 물리적, 기계적, 그리고 열적 성질의 일부가 변화하기도 하고 생분해능도 저하되는 경향이 있다.

표 3. 여러 가지 상업용 생분해성 고분자의 종류와 제조회사

Material class	Manufacturer	Product name
Cellulose acetate	Mazzucchelli Planet Polymer	BIOCETA <sup>®</sup> EnviroPlastic <sup>®</sup> -Z
Copolyester	BASF Eastman	Ecoflex Easter Bio <sup>™</sup>
Polycaprolactone (PCL)	Birmingham Polymers Planet Polymer Solvay Union Carbide	Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Enviroplastic <sup>®</sup> -C CAPA <sup>®</sup> TONE <sup>®</sup>
Poly(ester amide)	Bayer	BAK1095 BAK2195
PET-modified	DuPont	Biomax <sup>®</sup>
Polyglycolide (PGA)	Alkermes Birmingham Polymers Boehringer Ingelheim PURAC	Medisorb <sup>®</sup> Poly(glycolide) Resomer <sup>®</sup> PURASORB <sup>®</sup> PG
Polyhydroxyalkanoates (PHA)	Metabolix Biomer Monsanto	PHA Biomer <sup>™</sup> Biopol <sup>®</sup>
Poly(lactic acid) (PLA)	Alkemers Birmingham Polymers Boehringer Ingelheim Cargill Dow Polymers Chronopol Hygail Neste PURAC	Medisorb <sup>®</sup> Poly(L-lactide) & Poly(DL-lactide) Resomer <sup>®</sup> EcoPLA <sup>®</sup> Heplon <sup>™</sup> PLA Poly(L-lactide) PURASORB <sup>®</sup> PL/PD/PDL
Poly(vinyl alcohol) (PVOH)	Idroplast Novon Planet Polymer Texas Polymer	Hydrolene <sup>®</sup> Aqua-NOVON <sup>®</sup> Aquadro <sup>™</sup> Vinex <sup>™</sup>
Starch & starch blends	AVEBE Bioplastic (Michigan) BIOTEC Buna Sow Leuna Earth Shell Midwest Grain Novamont Novon Starch Tech	Paragon <sup>™</sup> Envar <sup>™</sup> Bioplast <sup>®</sup> , Bioflex <sup>®</sup> , Biopur <sup>®</sup> Sconacell <sup>®</sup> Starch-based composite Polytriticum <sup>™</sup> 2000 Mater-Bi <sup>™</sup> Poly-NOVON <sup>®</sup> ST1, ST2, ST3
Other blends	Alkermers Bio Plastic (Colorado) Birmingham Polymers  Boehringer Planet Polymer PURAC	Medisorb <sup>®</sup> Biocomposite material Poly(DL-lactide-co-caprolactone) & Poly(DL-lactide-co-glycolide) Pesomer <sup>®</sup> EnviroPlastic <sup>®</sup> -U PURASORB <sup>®</sup> PLG, PURASORB <sup>®</sup> PDLG

특히, 수산기의 에스테르화는 셀룰로오스계의 주사슬 구조를 유지하면서 셀룰로오스계 고분자에 열가소성을 부여하는 유용한 방법 중의 하나이다. 생합성법의 하나인 생물공학적인 합성법 (biotechnological

synthesis)은 주로 발효공정 (fermentation)을 이용하는데,<sup>16</sup> 미생물에 의해 에너지 저장물질로 생성되는 poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)와 그 공중합체는 “Biopol” (표 3 참조)이라는 상품명으로 알

려진 바이오복합재료의 중요한 매트릭스 중의 하나이다. 표 4에 제시된 바와 같이, PHB는 미생물 폴리에스테르 중에서 가장 대표적인 것으로 폴리프로필렌과 같은 기존의 범용 합성 고분자의 물성(인장강도, 탄성률 등)에 필적할 만한 우수한 기계적 성질을 가지고 있다.

또한, PHB를 비롯한 미생물 폴리에스테르를 응용하는데 있어서 단백질이나 다당류와 같은 다른 천연 섬유고분자와 차별화되는 중요한 사실은 천연 고분자 중에서 용점(약 180 °C)을 가지는 유일한 열가소성 재료이기 때문에 개질하지 않고도 용융가공이 가능하다는 것이다. 따라서, 최근에 PHB계 고분자를 매트릭스로 적용하려는 바이오복합재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>17-20</sup>

자연에서 전분 등으로부터 얻어지는 유산(lactic acid)과 같은 단량체나 이들의 고리 이량체를 화학적으로 중합하여 생분해성 고분자를 제조할 수 있다. 이는 반생합성형의 경우에 해당하며 poly(glycolic acid) (PGA)나 poly(lactic acid) (PLA) 혹은 이들의 공중합체가 여기에 속한다. 이들은 의료용 관련 생분해성 고분자로 널리 사용되고 있으며, 역학적 성질 및 성형가공이 비교적 용이하기 때문에 바이오복합재료의 매트릭스로서도 상당한 잠재력을 가지고 있다.<sup>21-23</sup> 그밖에 원료인 단량체나 합성방법이 모두 화학적으로 이루어지는 경우는 화학합성형에 속하며 poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)이나 poly(butylene succinate) (PBS) 등이 여기에 속한다. 지금까지 소개한 바이오고분자 매트릭스 외에도 현재 연구 대상인 분야로는 soybean을 들 수 있다.<sup>24,25</sup> 미국의 Phonics Biocomposites Inc.에서는 soybean과 폐신문지를 이용하여 만든 마루 바닥재를 상품으로 팔고 있으며 이는 oak보다 강도가 좋은 것으로 평가되고 있다.

이러한 생분해성 고분자를 바이오복합재료에 적

표 4. PHB와 범용 고분자와의 여러 가지 물성 비교

물 성	PHB	PP	PET	Nylon-6,6
용점 (°C)	180	176	267	265
유리전이온도 (°C)	5	-10	69	50
결정화도 (%)	60~80	50~70	30~50	40~60
밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	1.250	0.905	1.385	1.14
흡수율 (%)	0.2	0	0.4	4.5
탄성률 (GPa)	3.5	1.7	2.9	2.8
인장강도 (MPa)	40	38	70	83
파괴신도 (%)	6	40	100	60

합한 매트릭스로 활용하기 위해서는 여러 가지를 고려하여야 하며, 요구 조건에 적절한 재료의 선택이 무엇보다 중요하다. 고성능의 구조재료를 제조하기 위한 적합한 매트릭스 시스템을 선정하는 기준은 사용온도, 역학적 성질, 제조기술 등을 들 수 있다. 또한 공정상 요구되는 중요한 성질로는 낮은 점도와 보강재에 대한 함침성이 있다. 더불어 파단신도가 천연 섬유 보강재의 것에 상응하여야 하고, 천연 섬유 표면과 우수한 계면접착성을 가져야 한다. 일반적으로 생분해성 고분자 소재는 바이오복합재료의 매트릭스로서 위의 여러 조건들을 충분히 만족시키는 경우는 드물다. 특히, 파단신도가 다소 높고, 유변학적 거동이 바이오복합재료에 적용하기에는 제약이 있다. 현재까지 검토된 열가소성 바이오고분자 매트릭스 중에서 PGA, 개질 전분[Sconacell A(BSL), Mater-Bi(Novamont)], PHB계[Biopol(Zeneca)], HPCL II 등이 가공조건에서의 점도를 고려할 때 바이오복합재료의 매트릭스로 적합하다고 알려져 있다. 이들을 사용하여 제조된 바이오복합재료는 기존의 유리섬유 보강 복합재료를 대체할 것으로 주목을 받고 있으며 꾸준히 산업화에 접근해 오고 있다. 또한 생분해성은 복합재료의 폐기시 중요한 환경친화적 요소이지만, 이들 매트릭스를 적절히 개질 시킴으로써 생분해성의 조절 및 응용범위를 확대하는 것이 필요하다.

## 4. 바이오복합재료의 제조

### 4.1 준비 공정

복합재료 제조공정 전에 바이오섬유 또는 천연 섬유 보강재를 반드시 건조시켜야 한다. 그 이유는 섬유내 또는 표면에 존재하는 수분이 복합재료의 섬유-매트릭스 사이의 계면결합력을 저하시킬 뿐만 아니라, 가소(plasticizing) 역할을 하여 최종 복합재료의 물성을 크게 저하시킬 수 있기 때문이다.<sup>26,27</sup> 또한, 공정 중에 발생하는 수분은 매트릭스의 물성을 감소시키는 보이드의 발생을 초래할 수 있다. 대부분의 열가소성 매트릭스는 복합재료 제조공정 온도 부근이나 그 이하에서 수분이 증발될 수 있고, 열경화성 매트릭스의 경우에는 주로 100 °C 이상에서 경화반응이 진행된다. 매트릭스 수지도 수분 흡수에 민감한 경우 사용 전에 충분히 건조하여야 한다. 섬유 및 매트릭스 수지의 건조는 일반

적으로 그 재료에 적절한 온도 조건의 진공오븐에서 행한다.

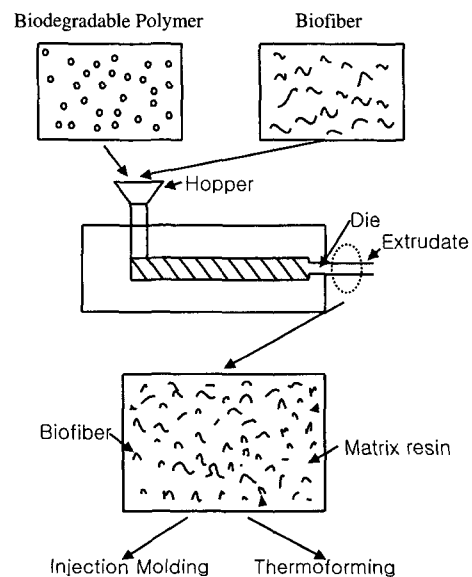
바이오섬유 또는 천연섬유는 섬유표면을 덮고 있는 펙틴, 저분자량의 왁스 성분 및 천연오일 같은 리그닌 함유 물질을 제거하기 위한 공정이 필요하다.<sup>26,28</sup> 섬유표면 개질과 이로 인한 섬유-매트릭스 계면 특성의 효과적인 향상을 위하여 먼저 원래상태의 천연섬유는 약 1-2시간 동안 60-70 °C의 세제용액에 깨끗이 세척한 후 증류수로 씻어내고, 약 70 °C의 진공오븐 내에서 적당 시간 동안 건조한다. 아울러 세척과 건조를 마친 섬유에 대하여 섬유표면의 왁스 또는 유지(fat) 성분을 제거하기 위하여 탈왁스(dewaxing) 공정을 행한다. 탈왁스 공정은 에탄올과 벤젠이 1:2 비율로 혼합된 용액에 세척/건조된 섬유를 약 50 °C에서 약 72시간 동안 처리를 한 후 증류수로 깨끗이 씻어내고 공기 중에서 건조시키는 것이다.<sup>29</sup> 세척→건조→탈왁스된 섬유는 연구 목적에 따라 알칼리화(alkalization), 표백(bleaching), 시아노에틸화(cyanoethylation), 아세틸화(acetylation), 실란(silanes) 처리, 플라즈마 처리, 그래프팅 등을 한다. 이러한 표면처리는 주로 천연 보강섬유와 생분해성 또는 합성 고분자 사이의 계면특성의 향상과 함께 최종 복합재료의 물성을 증대시키기 위한 목적으로 행한다.<sup>1,19,29-31</sup> 화학적 또는 물리적 처리에 의한 바이오섬유의 표면개질은 복합재료 제조공정 전에 완료한다. 개질 방법에 대한 자세한 설명은 본 총설에서 다루고자 하는 내용의 범위를 벗어나므로 생략한다.

#### 4.2 열가소성 매트릭스 바이오복합재료

열가소성 매트릭스로 구성되어 있는 바이오복합재료의 제조 공정 방법은 근본적으로 유리섬유, 탄소섬유 또는 유기섬유 강화 열가소성 고분자복합재료 또는 열가소성 고분자수지에 대하여 적용할 수 있는 기존의 공정방법에 기초를 두고 있다. 다만, 주요 대체목적인 유리섬유와 비교할 때, 대부분의 천연 바이오섬유는 약 230 °C까지 열안정성을 유지하기 때문에 생분해성 또는 비생분해성 매트릭스 수지로서 열가소성 수지의 선정에 제한을 받는다.<sup>1</sup> 즉, 수지의 공정온도가 천연섬유의 열안정정보다 높은 열가소성 수지는 공정 중에 발생하는 섬유의 분해 때문에 사용할 수 없다. 그러므로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 같은 폴리올레핀,<sup>14,32-35</sup> 폴리스타이렌,<sup>36</sup> 폴리염화비닐<sup>37</sup> 및 이와 유사한 공정온도를 갖는 생분해성 매트릭스 수지가<sup>7,17-19,38-40</sup> 열가소성

매트릭스 수지로 사용된다.

복합재료 제조 공정으로는 불연속 단섬유 형태의 천연섬유와 함께 펠릿이나 입자(granule) 형상의 수지를 용융온도에서 혼합기를 사용하여 컴파운드 또는 압출기를 사용하여 압출한 후 사출성형이나 열성형(thermoforming)을 하는 방법이 있다.<sup>17</sup> **그림 5**는 압출기나 브라벤더 혼합기를 사용하여 바이오섬유와 열가소성 바이오매트릭스 수지로부터 얻을 수 있는 중간혼합소재와 복합재료 제조 과정을 보여준다. 열성형의 대표적인 예로는 matched die를 이용하여 압축성형하는 방법이 자주 사용된다. 특히, 이 방법은 실험실 규모에서 연구 목적에 맞추어 금형의 크기에 따라 단섬유, 일방향 섬유 및 직물섬유 강화 복합재료를 제조하기에 적절하다. 이때 천연섬유는 용융된 매트릭스 수지로 얇게 코팅된 몰딩 컴파운드, 토우프레그(towpreg) 또는 프리프레그(prepreg) 상태로 준비할 수 있다. 또한, 매트릭스 수지를 미세분말 상태로 균일하게 분산 도포한 후 용융하여 얻은 프리프레그를 제조하여 성형에 이용하면 편리하다.<sup>14</sup> 실험 방법 중의 하나로 분말형태의 열가소성 수지와 chop 형태의 천연섬유를 필요한 조성비에 맞게 가정용 믹서기에 넣어 기계적으로 혼합하여 사용수지의 용융온도에서 용융한 후 냉각과정을 거쳐 프리프레그를 제조하는 방법도 있다. 매트릭스 수지를 용매에 용해시



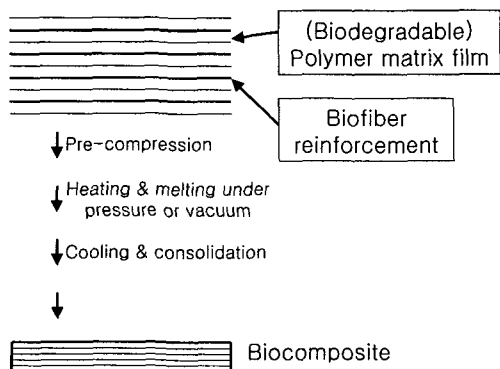
**그림 5.** 단섬유로 구성된 바이오복합재료 제조의 한 예를 보여주는 개략도.



킨 후 섬유에 코팅하는 용액방법도 사용될 수 있다. 이 방법은 섬유표면에 코팅이 균일하게 되고 공정이 용이하다는 장점도 있으나, 코팅 후 섬유에 존재하는 용매를 반드시 제거해야 하는 어려움이 있으며, 섬유에 미치는 용매의 영향, 용매의 유해성, 환경 등에 대한 문제점이 있다.<sup>41</sup> 또한, 복합재료 제조에 자주 이용되는 성형 방법 중의 하나는 보강섬유 층 사이에 미리 준비한 매트릭스용 열가소성 필름 또는 시트를 끼워 넣어 성형하는 interleaving 방법 또는 필름 stacking 방법이 있다.<sup>19</sup> 이 방법은 성공적인 복합재료를 얻기 위하여 성형시 보강섬유 층 사이에 위치하는 적층필름이 충분히 용융되어 섬유층 사이로 수지의 함침이 잘 이루어져야 한다. 이를 위하여 섬유와 매트릭스 수지의 함량 조절이 필요할 수 있다. 이 방법은 온도-압력-시간의 압축성형 조건이 최적화되면 비교적 용이하게 복합재료를 제조할 수 있다는 장점이 있다. **그림 6**은 interleaving 성형법에 의한 바이오복합재료의 제조 방법을 도식적으로 묘사한 그림이다.

#### 4.3 열경화성 매트릭스 바이오복합재료

바이오복합재료를 구성하는 매트릭스의 생분해성 관점에서 사용되는 대부분의 수지는 열가소성 특징을 갖는다. 따라서, 본 절에서 언급하는 열경화성 매트릭스 바이오복합재료는 생분해가 가능한 바이오섬유와 생분해가 되지 않는 열경화성 고분자 수지로 구성된 것을 일컫는다. 주로 사용되는 고분자수지로는 불포화폴리에스테르,<sup>31,42-44</sup> 비닐에스테르,<sup>45,46</sup> 에폭시,<sup>47-49</sup> 페놀,<sup>50,51</sup> 멜라민<sup>52</sup> 수지 등이 있다. 부분적인 생분해성을 지닌 바이오복합재료이지만 열가소성 매트릭스보다 우수한 기계적,



**그림 6.** Interleaving 방법에 의한 열가소성 매트릭스 바이오복합재료의 제조 과정.

열적 특성과 내구성 등 여러 장점을 지니고 있다는 측면에서 활발한 연구 개발이 진행되고 있다. 사용하는 열경화성 수지 역시 천연섬유의 열분해 온도보다 낮은 온도에서 경화반응이 완료되어야 한다.

바이오복합재료의 제조 공정 방법으로 근본적으로 기존의 열경화성 고분자복합재료 제조에 사용되는 방법이 동일하게 적용될 수 있다. 예를 들면, 압축성형, 오토클레이브성형, 수지이동성형(RTM), 필라멘트 와인딩, 인발성형, SMC(sheet molding compounds) 및 BMC(bulk molding compounds) 성형 등이 있다. 특히, SMC와 BMC 성형을 위한 바이오복합재료의 중간소재는 유리섬유 복합재료 대용으로 개발하고 있는 비교적 큰 사이즈의 자동차 부품을 제조하는데 유용하게 쓰인다.<sup>1</sup> Hand lay-up이나 spray 방법을 적용할 수 있는 열경화성 프리프레그의 경우 열가소성 프리프레그보다 용이하게 제조할 수 있다. 매트(mat) 형상의 유리섬유 보강재의 경우에도 매트 형상의 천연섬유로 대체하여 적절한 공정에 적용할 수 있다.

친수성 천연섬유에 소수성의 고분자 매트릭스 수지를 사용하여 복합재료를 제조하는 경우 수지 함침성이 좋지 않기 때문에 보강섬유끼리 분산성이 떨어져 서로 뭉치는 현상이 발생하기도 한다. 이러한 문제점을 보완하고 섬유-매트릭스 사이의 젖음성과 계면결합력을 향상시키기 위하여 제조 공정 전에 앞에서 언급한 천연섬유에 대한 화학적 또는 물리적인 표면 개질이 요구된다.

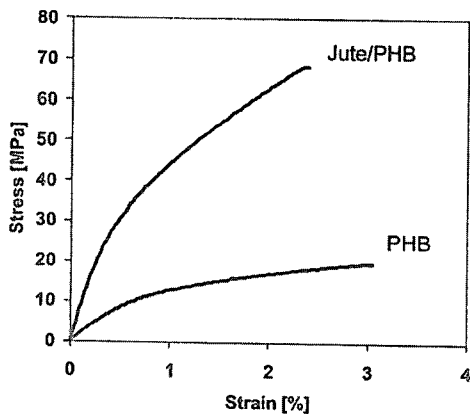
## 5. 바이오복합재료의 특성

### 5.1 기계적 특성

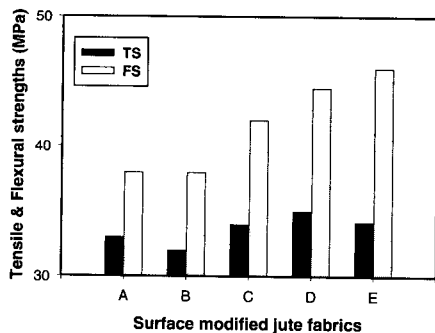
**그림 7**은 PHB와 190 °C에서 제조된 PHB/jute 복합재료 사이의 stress-strain 거동을 비교한 결과이다.<sup>39</sup> 인장강도와 인장탄성률 모두가 PHB 매트릭스에 jute 섬유 보강재를 사용할 경우 순수한 PHB보다 몇 배씩 증가될 수 있음을 보여준다. PHB/jute 복합재료의 강도와 탄성률은 190-220 °C 사이에서 제조 온도를 증가시킴에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 그 이유는 높은 온도가 수지의 흐름을 향상시켜 섬유를 함침시킨다는 긍정적인 효과도 있지만 PHB의 열분해를 초래한다는 부정적인 영향이 더욱 크게 작용하기 때문이다. 사실 용융 상태에서 PHB의 열안정성은 그리 좋지 않다는 보

고가 있다.<sup>17</sup> PHB의 결정성, 복합재료의 기공 및 바이오섬유에서 일어나는 화학작용 같은 인자의 변화는 복합재료의 기계적 특성에 영향을 줄 수 있으므로 더 많은 연구가 필요하다.

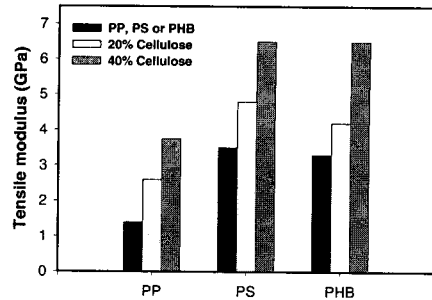
**그림 8**은 생분해성 폴리에스테르 아마이드 (BAK 1095)와 jute 직물로 구성된 복합재료의 기계적 특성에 미치는 여러 종류의 섬유표면 개질의 영향을 보여준다.<sup>2</sup> 탈락스, 표백, 알칼리화 및 시아노에틸화 같은 화학적 처리 방법 중에서 알칼리화, 시아노에틸화 처리를 한 섬유를 사용한 복합재료가 처리되지 않거나 탈락스된 것보다 상대적으로 우수한 인장강도와 굴곡강도를 나타내었다. 인장강도는 알칼리화한 경우가 가장 높은 값을 그리고 굴곡강도는 시아노에틸화한 경우가 가장 높게 조사되었다. Jute 섬유함량 또한 복합재료의 기계적 특성에 영향을 미치며, 이 복합재료의 경우에는 약 30 wt%



**그림 7.** 190 °C에서 성형된 PHB와 PHB/jute 복합재료의 인장강도 비교.



**그림 8.** 바이오복합재료의 인장 및 굴곡강도에 미치는 jute 직물의 표면개질의 영향 (A: bleached; B: detergent washed; C: dewaxed; D: alkali-treated; E: cyanoethylated).



**그림 9.** PP, PS 및 PHB의 인장탄성률에 미치는 20%와 40% 셀룰로오스 섬유 보강재의 영향.

가 가장 최적의 물성을 보여주는 것으로 확인되었다. 섬유개질과 기계적 특성과의 상관 관계를 조사하기 위하여 복합재료 파단면에서의 섬유 pull-out이나 섬유-매트릭스 사이의 접착 정도를 주사전자현미경을 통해 정성적으로 관찰하는 것도 매우 유용한 정보를 제공해 줄 수 있다.

**그림 9**는 셀룰로오스 섬유와 세 종류의 열가소성 매트릭스로 이루어진 생분해성 복합재료의 인장탄성률을 비교한 결과이다. 사용된 수지는 PP, 폴리스타이렌 (PS), 그리고 PHB이다. 세 경우 모두 셀룰로오스 보강섬유의 함량이 증가할수록 인장강도는 크게 증가하였다. PHB 복합재료에서 셀룰로오스에 의한 탄성률의 증가는 PS 복합재료와 거의 유사하였으며, PP 복합재료보다 오히려 더욱 크게 나타났다. 셀룰로오스 강화 PHB 복합재료는 두 복합재료에 비하여 강하고, stiff 하나 취성을 나타내었다. 이러한 복합재료의 물성은 PHB와 공중합된 hydroxyvalerate (HV)의 함량에 따라 조절이 가능하다. 일반적으로 HV 함량의 증가는 인장탄성률을 감소시키고 연성(ductility)을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

바이오복합재료 보강재의 주종을 이루고 있는 마 섬유도 그 종류에 따라 복합재료의 기계적 특성에 중요한 영향을 줄 수 있다.<sup>53,54</sup> **그림 10**은 hemp, flax 및 sisal 직물로 보강된 PP 복합재료의 인장, 굴곡, 압축강도(a)와 탄성률(b)을 비교한 것이다.<sup>53</sup> 사용한 모든 복합재료의 섬유 함량은 부피기준으로 37%로 일정하였다. 결과는 탄성률의 경우 sisal/PP 복합재료가, 강도의 경우에는 flax/PP 복합재료가 상대적으로 높은 것으로 조사되었다. 이들 바이오 보강섬유는 완전히 생분해 능력을 지니고 있고, 유해하지 않으며 재활용도 가능하다. 그러나 다른 셀룰로오스계 섬유와 유사하게 히드록실 그룹이 존재

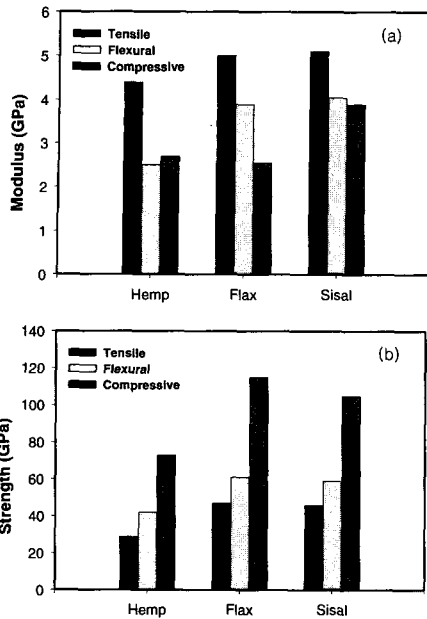


그림 10. 37 % 1/2 hemp, flax 및 sisal 식물로 강화된 폴리프로필렌 복합재료의 인장, 굴곡, 압축 탄성률 (a) 및 강도 (b)의 비교.

하기 때문에 수분흡수율이 높다. 이들 섬유는 친수 특성은 열가소성 수지의 소수 특성과 상용성이 떨어지기 때문에 복합재료의 섬유-매트릭스 계면결합력이 약해 외부 환경 조건에 의해 복합재료는 delamination을 동반하는 failure가 발생하기 쉽다. 따라서, PP 매트릭스의 경우 maleic anhydride로 수지를 개질시켜 복합재료의 물성을 향상시키는 것이 효과적이다. 이때, 인장, 굴곡 및 압축 강도보다는 탄성률의 향상 효과가 큰 것으로 보고된 바 있다.

바이오복합재료에 대한 크리프(creep)나 피로도 같은 장시간 특성에 대한 연구보고는 단시간 특성이나 유리섬유 복합재료의 장시간 특성에 비하여 많이 부족하다. 바이오복합재료에서도 재료의 손상은 섬유-매트릭스 사이의 탈결합(debonding)이나 크랙에 의해 확산되고 점점 커진다. 즉, 섬유-매트릭스 사이의 계면결합력에 크게 의존한다. 이들의 강도와 탄성률은 가해주는 하중의 크기나 사이클 횟수를 증가시키면서 점차적으로 감소되며, 이는 재료의 damping 특성과도 밀접한 관계가 있다. 바이오복합재료의 장시간 특성은 사용하는 바이오섬유의 종류 및 함량, 직물의 조직, 계면상(interphase) 등에 따라 다르게 거동한다. 이는 섬유의 정밀구조, 표면의 미세구조, 섬유의 물성 등에서

차이가 복합재료의 damping 특성을 다르게 하고 damage initiation이나 propagation의 메커니즘과 양상에도 영향을 미치기 때문이다.<sup>55</sup> 일반적으로 섬유의 강도와 탄성률이 높고, 섬유-매트릭스 계면결합력이 강하며, 섬유함량이 증가할수록 피로도나 크리프 특성이 우수한 것으로 보고된다.<sup>56</sup> 그 이유는 재료의 초기손상(damage initiation)이나 failure에 요구되는 하중이 높아지고, 손상이 전달되는 속도는 감소하기 때문이다.

## 5.2 동역학적 열특성

생분해성 폴리에스테르와 이들 복합재료의 동역학적 특성은 수지의 열적거동 때문에 일반적으로 -50 °C와 200 °C 사이에서 조사된다. 그림 11은 보강섬유를 포함하지 않은 생분해성 폴리에스테르 PHB와 40% 목재 셀룰로오스로 보강된 PHB 복합재료에 대하여 DMA로 측정된 동역학적 거동을 보여주는 결과이다.<sup>17</sup>

손실탄성률과  $\tan \delta$  최대값의 위치변화로부터 조사한 결과 셀룰로오스 섬유의 도입이 복합재료 매트릭스의 유리전이온도에 중요한 영향을 미치지 않았다. 그러나 손실인자  $\tan \delta$ 의 크기는 천연섬유의 유·무에 크게 영향을 받는다. PHB의 유리전이온도인 0-25 °C 사이의  $\alpha$ -peak의 크기는 복합재료의 경우 크게 감소하였다. 이러한 감소는 결정성이 증가한 경우에 일반적으로 나타나는 경향이다. 그러나 이 경우에 결정성은 생분해성 폴리에스테르 매트릭스에 셀룰로오스 섬유의 도입에 의해 영향을 받지 않으므로  $\tan \delta$ 의 감소는 셀룰로오스 상(phase)의 존재로 인하여 무정형 상에 있는 chain segment의 움직임이 제한을 받기 때문인 것으로 해석

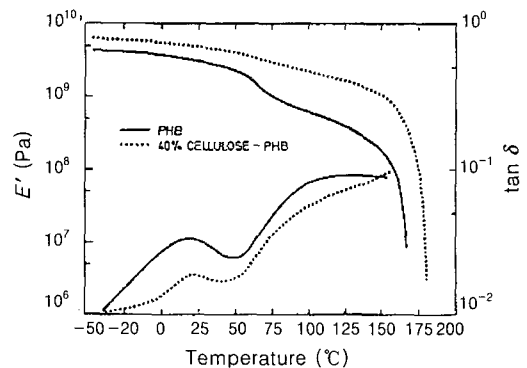
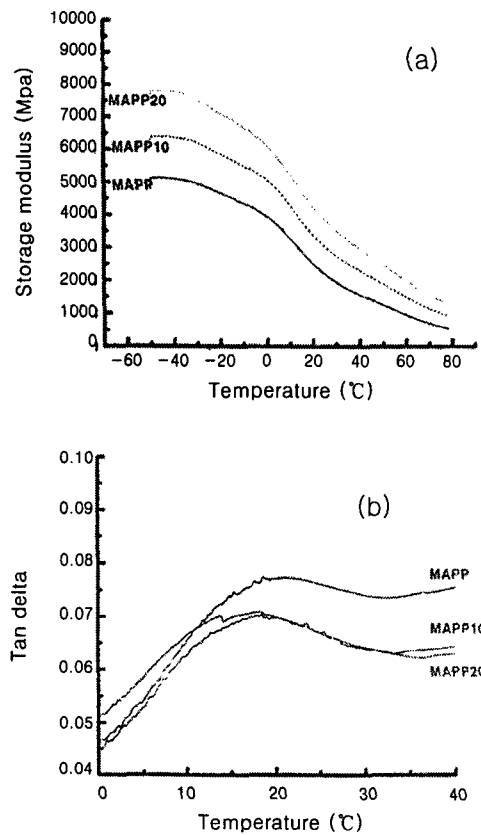


그림 11. PHB와 40% 셀룰로오스 섬유/PHB 복합재료의 DMA 거동 (위 두 곡선은 저장탄성률  $E'$ 의 변화, 아래 두 곡선은  $\tan \delta$  변화).

된다. 약 80-100 °C 부근에서 관찰되는 피크는  $\alpha_c^-$  dispersion relaxation에 의한 피크라 해석되며 결정상 영역 내에 분자운동과 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 동역학적 거동에서 보다 중요한 결과는 천연섬유 보강재의 사용이 모든 온도에서 저장탄성률의 값이 특히 높은 온도 영역에서 증가된다는 것이다. 또한 PHB 바이오복합재료의 동역학적 특성 뿐만 아니라 충격강도도 HV와의 공중합체 형성 정도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. Gatenholm 등은<sup>17</sup> PHB 매트릭스와 셀룰로오스 섬유 사이의 분산성이 폴리스타이렌이나 폴리프로필렌 같은 합성 고분자 매트릭스보다 우수하다고 보고하였다.

**그림 12**는 단섬유 형태의 사이잘 섬유와 폴리프로필렌 (PP) 사이의 계면결합력을 향상시키기 위하여 PP 매트릭스에 maleic anhydride로 그래프팅된 PP (MAPP)를 9:1 비율로 용융 블렌딩한 후 사출성형하여 제조한 복합재료에 대한 동역학적 특성에 대한 결과이다.<sup>57</sup> **그림 12 (a)**에서 저장탄성률 ( $E'$ )은 측정온도가 증가함에 따라 감소하며 PP의 유리전이온도에 해당하는 약 10 °C 부근에서 가장 빠르게 감소하였다.  $E'$ 값은 사이잘 섬유함량이 증가함에 따라 증가하였다. **그림 12 (b)**의  $\tan \delta$  피크 온도의 변화를 보면, 10 wt%와 20 wt%의 사이잘 섬유로 보강된 PP/MAPP 복합재료가 섬유를 포함하지 않는 경우보다 유리전이온도가 낮았다. 이는 MAPP와 사이잘 섬유 사이에 계면결합력이 향상되었기 때문이다. 이러한 결과는 섬유-매트릭스 사이의 탈결합이나 섬유 pull-out 같은 재료의 파단현상도 크게 줄일 수 있다.

바이오복합재료의 열안정성은 유리섬유 또는 탄소섬유 강화 내열 고분자 매트릭스 복합재료와 비교할 때, 바이오섬유와 생분해성 고분자 매트릭스의 낮은 열안정성 때문에 높지 않다.<sup>58-60</sup> 따라서, 열적 특성에 대한 세심한 분석이 필요하며, 사용온도 범위에도 많은 제한을 받는다. 특히, 일정온도에서 장시간 동안 노출되는 환경조건에는 매우 민감하다. 이러한 조건에서 바이오섬유의 대부분은 시간에 따라 변색, 노화, 분해가 진행되며, 이때 재료의 물성도 급격히 저하된다. 사이잘 섬유 강화 폴리에틸렌 복합재료의 물리적, 기계적 특성에 미치는 노화의 영향에 대한 결과가 보고된 바 있다.<sup>61</sup> 일반적으로, 연구 및 응용 목적에 따라 화학적으로 표면처리된 바이오복합재료를 여러 환경조건에 노출시킨 후 측



**그림 12.** DMA로부터 측정된 온도변화에 따른 저장탄성률(a)과  $\tan \delta$  변화 거동 (b) (MAPP: PP 90%, MAPP 10%; MAPP10: PP 81%, MAPP 9%, Sisal 10%; MAPP20: PP 72%, MAPP 8%, Sisal 20%).

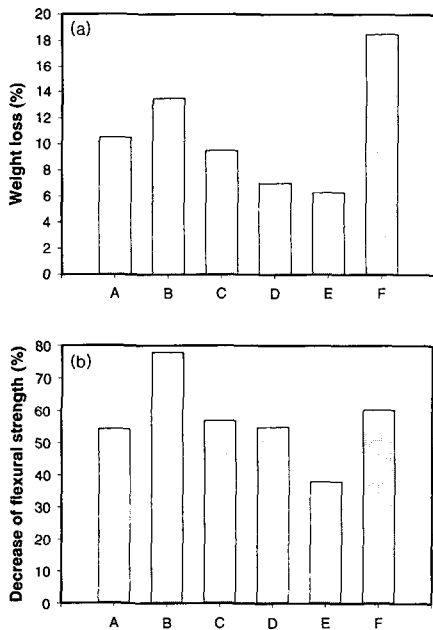
정된 기계적 특성과 치수안정성은 전혀 처리가 되지 않은 섬유로 보강된 복합재료보다 높게 나타난다. 그 결과에는 효과적인 표면처리에 의한 섬유-매트릭스 사이의 계면결합력의 향상이 크게 기여하였다.<sup>30,62</sup>

### 5.3 생분해 특성

다양한 분야에서 사용되고 있는 합성 고분자 및 그 제품에 대한 응용과 매력은 최근 환경에 대한 중요성 때문에 다소 주춤하고 있는 실정이다. 이에 가장 결정적인 이유는 기존의 석유로부터 파생된 플라스틱이나 복합재료는 생분해 능력이 없고 오랜 기간 동안 환경을 오염시키기 때문이다. 바이오복합재료가 완전한 또는 부분적인 생분해 능력을 지니고 있기 때문에 생분해 거동에 대한 연구는 실제 현장에서의 적용 여부를 고려할 때, 본 보고서에서 다루는 주제의 가장 핵심적인 부분이기도 하다. 가

장 보편적으로 접근할 수 있는 생분해성 측정 방법은 주어진 자연 환경 조건에서 재료의 분해 거동을 조사하는 것이다.

Rout 등은<sup>7</sup> coir 섬유로 보강된 생분해성 폴리에스테르 아마이드(BAK 1095)에 대한 생분해 거동을 조사하기 위하여 soil burial 시험을 수행하였다. 또한, BAK 1095는 여러 가지 방법으로 표면개질한 coir 섬유와 함께 바이오복합재료를 제조하는데 사용되었다. 주어진 기간 동안 soil burial 시험을 마친 각 시편에 대하여 중량과 굴곡강도의 변화를 측정하여 생분해 정도에 따른 물성의 변화를 조사하였다. **그림 13**은 그 결과를 보여준다. 사용된 흙은 약 53%의 초기 수분을 함유하고 있었다. **그림 13 (a)**는 바이오복합재료를 52일 동안 약 4 cm 깊이의 흙 속에 묻어둔 후 꺼낸 재료의 중량감소를 측정된 결과이다. 표면개질을 전혀 하지 않은 coir 섬유강화 BAK 바이오복합재료의 경우 약 10%의 중량감소가 일어난 반면, 알칼리 처리나 표백한 것은 각각 13%와 18.4%가 감소하였다. 표백된 시료의 중량 감소가 가장 큰 이유는 표백 과정에서



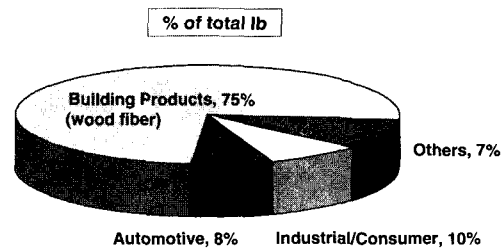
**그림 13.** Coir/BAK 복합재료의 52일간 soil burial 시험 후 중량감소 (a) 그리고 35일간 soil burial 시험 후 굴곡강도 감소율 (b)에 미치는 보강섬유의 표면개질의 영향 (A: untreated; B: 5% NaOH treated; C: cyanocethylated; D: 11% MMA-grafted; E: 8.4% AN-grafted; F: bleached).

리그닌이 제거되면서 셀룰로스에 미생물이 쉽게 침투할 수 있었기 때문이다. 그래프팅의 경우 중량감소가 특히 적은 이유는 그래프팅된 비닐고분자가 생분해되지 않으며, 재료 표면에서의 섬유의 분해를 더디게 해주기 때문이다. 또한 바이오복합재료의 섬유-매트릭스 계면결합력의 향상에 의한 재료의 결속력의 증가도 기여하였을 것으로 판단된다. **그림 13 (b)**는 바이오복합재료를 35일 동안 흙 속에 묻어둔 후 꺼내어 굴곡강도의 변화를 측정된 결과이다. **그림 13 (a)**의 경향과 유사하게, 표면처리되지 않은 복합재료와 비교해서 굴곡강도의 감소가 증가한 것은 즉, 생분해성이 향상된 것은, 알칼리 처리와 표백한 경우이고, 적은 것은 그래프팅된 것으로 조사되었다.

## 6. 바이오복합재료의 응용

바이오복합재료는 1938년 Henry Ford 사에서 soybean oil로 자동차 판넬을 만들어 적용 실험을 한 것이 처음으로 보고된 예이며, 1940년부터 1990년까지는 유리섬유, 탄소섬유 및 합성고분자 섬유를 보강재로 사용한 고분자복합재료 개발에 의하여 이 분야의 연구가 활발하게 진행되지 않았다. 그러나, 서론에서 언급한 바와 같이, 사회적 인식의 변화와 함께 바이오복합재료의 중요성과 필요성이 강조되면서 연구 개발이 다시 활발하게 진행되기 시작하였다. 현재 바이오복합재료는 **그림 14**에서 보는 바와 같이, 건축재료에<sup>63</sup> 75%로 가장 많이 응용되고 있으며, 자동차 분야에의 응용은 현재 8%이나 매년 급격하게 증가되고 있다. 또한, 다른 산업 및 민수분야에도 그 응용 가능성이 점차 증가되는 추세이다.

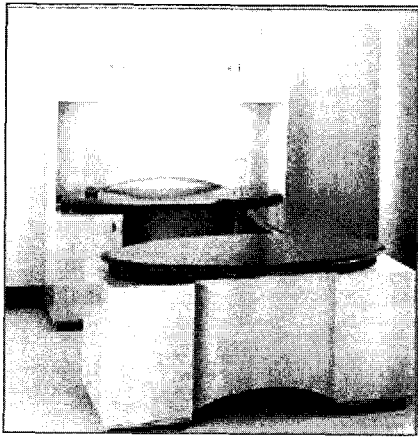
건축재료로 사용되는 바이오복합재료의 대부분은 보강재로 목재섬유나 목분을 사용하여 왔으며,



**그림 14.** 바이오복합재료의 산업분야별 응용 비율.

이에 대한 연구는 삼림자원이 풍부한 북미에서 많이 수행되고 있다. 현재, 장식장틀, 창문, 난간 등 많은 부분에 적용되고 있다. 미국의 Phonics Bio-composites Inc.는 바이오복합재료를 실내용 건축재료로 시판하는 가장 큰 회사이며 **그림 15**는 바이오복합재료를 건물 내장재로 사용된 실례를 보여 준다. 현재 바이오복합재료를 건축재료로 사용하기 위하여 개발하고 있거나 개발을 고려하고 있는 분야는 **표 5**와 같다. 건축용 소재로서 목재원료 외에도 앞에서 언급한 바이오섬유를 이용한 바이오복합재료를 적용한 예도 소개되고 있으며, 앞으로 그 응용범위도 확대될 것으로 기대된다. 건축용 소재로서 바이오복합재료는 갈라짐, 휨 그리고 충격에 대한 저항성 및 내구성 등의 물성 향상과 함께 미적 특성과 수명에 대한 특성이 보완된다면 2006년까지 매년 60% 이상의 성장률을 보일 것으로 전망하고 있다.<sup>64</sup>

자동차 산업에는 유럽을 중심으로 현재 바이오복합재료의 응용분야가 다양하게 확대되고 있으며<sup>13,65</sup> 그 사용량도 빠르게 증가하고 있다. 특히 바이오복합재료 개발 연구의 선두 주자인 독일은 유럽에서 자동차에 사용하고 있는 바이오복합재료의 2/3를

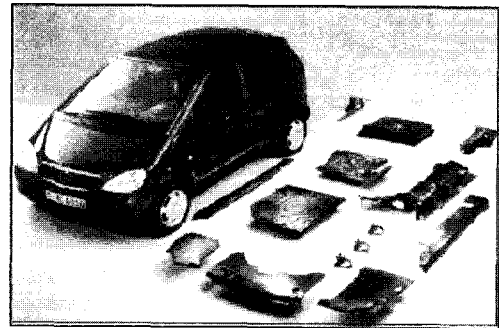


**그림 15.** 실내 건축용 소재로 사용된 바이오복합재료 (Phonics Biocomposites Inc.).

**표 5.** 바이오복합재료의 건축재료 응용분야

Current	In Development	Future
Decking	Shutters	Roofing
Decorative trim	Siding	Shingles
Fencing/railing		
Window/door profiles		

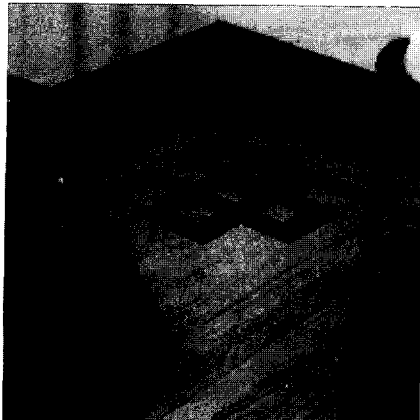
책임지고 있으며 현재 자동차에 사용되고 있는 고분자복합재료의 보강재인 유리섬유를 모두 천연섬유로 바꾸려는 계획을 가지고 있다.<sup>66</sup> 세계적인 자동차회사인 DaimlerChrysler Co.는 바이오복합재료를 자동차 소재로 사용하고자 하는 연구를 가장 활발하게 진행하고 있으며,<sup>10</sup> 현재 자동차 내장재 - 쿠션내장재, 자동차 문 패널, 후방 패널 선반 등 - 특히 폴리프로필렌과 유리섬유로 된 고분자복합재료의 대체소재로 바이오복합재료를 많이 사용하고 있다.<sup>11,12</sup> **그림 16**에는 DaimlerChrysler Co.에서 자동차에 바이오복합재료를 사용한 부분을 나타내었으며, **표 6**에는 자동차분야에 바이오복합재료를 현재 적용중이거나 개발중인 분야를 정리하였다. 또한, DaimlerChrysler Co.는 신형 Mercedes-Benz Travego travel coach에 바이오복합재료를 엔진과 트랜스미션 커버로 장착하였다고 2000년 7월자로 발표하였다.<sup>67</sup> 이는 천연섬유를 이용한 바이오복합재료를 처음으로 자동차 외장재로 사용한 것으로서 이를 계기로 주로 내장재로 사용되고 있는 바이오복합재료 응용분야가 다양한 분야로 계속해서 급격하게 증가할 것으로 기대되고



**그림 16.** 자동차 내장재로 사용한 바이오복합재료 (Daimler/Chrysler Co.).

**표 6.** 바이오복합재료의 자동차재료 응용분야

Current	In Development
Door trim panels	Instrument panels
Packaging trays	Arm rest
Load floors	Glove boxes
Spare tire covers	Rear shelves
Seat backs	Headliners
	Sun visors
	Seat foundations
	Trunk trim
	Head rest inserts



**그림 17.** Soybean과 폐신문지를 이용한 마루 바닥재 (Phonics Biocomposites Inc.).

있다. 미국, 유럽 및 일본의 자동차 제조회사에서 향후 결과와 응용가능성에 대해 긍정적이며 연구 개발에 많은 관심을 가지고 투자를 아끼지 않고 있다. 자동차 산업분야에서 환경친화성 소재의 사용과 함께 연비향상을 위한 경량화 및 방음효과 연구가 적극적으로 진행되고 있기 때문에 바이오복합재료의 응용가능성은 그 성장도가 2005년까지 매년 50% 이상이 될 정도로 매우 크다고 할 수 있다.

**그림 17**은 앞에 언급한 주요 바이오소재 외에 soybean과 폐신문지를 이용하여 만든 마루 바닥재 제품 (Phonics Biocomposites Inc.)을 보여주는 사진이다. 독일에서는 현재 주로 자동차 및 건축물의 내장재로 사용되고 있는 바이오복합재료를 외장재와 항공우주용으로까지 그 응용분야를 확대하기 위하여 항공우주연구소인 DLR (The German Aerospace Center DLR)을 중심으로 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>68</sup>

## 7. 맺음말

새로운 환경 규약과 사회적 관심은 환경과 친화적인 새로운 공정과 플라스틱 제품의 등장을 촉진시켜 왔다. 기존의 섬유강화 복합재료를 구성하고 있는 보강섬유와 매트릭스 수지 개념에 자연으로부터 얻을 수 있는 생분해성 물질의 도입은 고분자재료에 석유자원의 의존도를 감소시킬 수 있다. 현재의 생분해성 고분자 사용을 제한하고 있는 주요 원인 중의 하나는 높은 가격이다. 그러나, 바이오복합재료는 자연에 널리 있는 대량의 재생자원(renew-

able resource)을 이용함으로써 가격을 크게 낮출 수 있다. 바이오복합재료는 농업, 환경, 에너지 분야 뿐만 아니라 제조공정과 소비자 제품까지도 새로운 이익을 제공해 주면서 석유자원에 의존해왔던 기존의 유리섬유강화 고분자복합재료의 응용 분야에 대체효과를 가져올 수 있을 것으로 기대되기 때문에 그 필요성이 부각되고 있다. 앞으로 바이오복합재료의 응용이 기대되는 분야도 자동차, 건축 및 여러 범용소재 등 그 범위가 넓다.

21세기가 시작되면서 국외에서는 바이오기술 중요성에 편승하여 바이오복합재료에 대한 집중적인 투자와 다각적인 연구개발이 진행 중에 있다. 바이오복합재료를 개발하는 현 단계에서 주된 목표는 생산공정, 사용 및 후처리 등과 관련하여 친환경적인 장점과 동급 또는 보다 우수한 물성을 갖는 새로운 세대의 섬유강화 플라스틱을 개발하는 것이다. 아울러 바이오복합재료 제조공정 기술, 바이오섬유 표면개질 기술, 두 개 이상의 바이오섬유를 혼합하여 서로 장점이 되는 부분을 디자인하는 engineered 바이오섬유 및 나노바이오 복합재료 등에 대한 연구도 수행하고 있다. 그러나, 국내 고분자과학과 기술에서 바이오복합재료 분야는 매우 초기단계에 있다. 따라서, 이미 연구 개발이 활발히 진행중인 국가와 국제적인 경쟁에 보조를 맞추기 위해서는 장기적으로 상당한 투자와 노력이 필요하다.

## 참고 문헌

1. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
2. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.*, **276/277**, 1 (2000).
3. A. K. Mohanty, D. Hokens, M. Misra, and L. T. Drzal, *Proc. Am. Soc. Comp. 16th Tech. Conf.*, Blacksburg, VA, USA, Sept. 9-12 (2001).
4. D. Cho, *Polymer Sci. & Tech.*, **13**(1), 81 (2002).
5. A. K. Mohanty, L. T. Drzal, D. Hokens, and M. Misra, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **85**, 594 (2001).
6. D. Hokens, A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Polym. Preprints*, **42**(2), 71 (2001).
7. J. Rout, M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, and A. K. Mohanty, *Polym. Comp.*, **22**(6), 770 (2001).
8. O. Figovsky and M. Ioelovich, *Proc. 10th Eur. Conf. Comp. Mater. (ECCM-10)*, June 3-7, Brugge, Belgium (2002).

9. P. Mapleston, *Modern Plast.*, April, 73 (1999).
10. DaimlerChrysler, *High Tech Report* (1999).
11. "Green Door-Trim Panels Use PP and Natural Fibers", *Plastic Tech.*, **Nov.** 27 (2000).
12. "Green Composites for Car Interiors", *Reinforced Plastics*, **July/Aug.** 19 (2000).
13. N. Ermolaeva, K. Kaveline, and J. Spoormaker, *Proc. 10th Eur. Conf. Comp. Mater. (ECCM-10)*, June 3-7, Brugge, Belgium (2002).
14. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Proc. Am. Soc. Comp. 16th Tech. Conf.*, Blacksburg, VA, USA, Sept. 9-12 (2001).
15. A. S. Gozdz and H. D. Weigmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3965 (1984).
16. U. Riedel and J. Nikel, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **272**, 34 (1999).
17. P. Gatenholm, J. Kubat, and A. Mathiasson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1667 (1992).
18. P. Gatenholm and A. Mathiasson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1231 (1994).
19. A. K. Mohanty, M. A. Khan, and G. Hinrichsen, *Comp. Sci. Tech.*, **60**, 1115 (2000).
20. M. Avella, E. Martuscelli, and M. Raimo, *J. Mater. Sci.*, **35**, 523 (2000).
21. M. Mochizuki and M. Hiramami, *Polym. Adv. Technol.*, **8**, 203 (1997).
22. J. M. Mayer and D. L. Kaplan, *TRIP*, **7**, 227 (1994).
23. D. Marshall, *Eur. Plast. News*, **Mar.** 23 (1998).
24. Z. S. Liu, S. Z. Erhan, J. Xu, and P. D. Calvert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2100 (2002).
25. S. O. Han, B. Defoort, and L. T. Drzal, *Polym. Preprints*, **42**(2), 218 (2001).
26. J. Gassan and A. K. Bledzki, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **236**, 129 (1996).
27. J. Gassan and A. K. Bledzki, *Polym. Comp.*, **18**(2), 179 (1997).
28. L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **272**, 108 (1999).
29. S. Mishra, M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, and A. K. Mohanty, *Polym. Comp.*, **23**(2), 164 (2002).
30. J. Rout, M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, and A. K. Mohanty, *Polym. Comp.*, **22**(4), 468 (2001).
31. A. K. Saha, S. Das, D. Bhatta, and B. C. Mitra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1505 (1999).
32. M. A. Khan, G. Hinrichsen, and L. T. Drzal, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 1711 (2001).
33. D. Feng, D. F. Caulfield, and A. R. Sanadi, *Polym. Comp.*, **22**(4), 506 (2001).
34. S. S. Tripathy, G. Levita, and L. Di Landro, *Polym. Comp.*, **22**(6), 815 (2001).
35. K. Van der Veld and P. Kiekens, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**(4), 237 (2001).
36. K. C. Manikandan, S. Thomas, and G. Groeninckx, *Comp. Sci. Tech.*, **61**, 2519 (2001).
37. G. C. Yang, H. M. Zeng, and J. J. Li, *Fibre Reinforced Plastics/Composites*, **6**, 22 (1995).
38. S. Iannace, G. Nocilla, and L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 583 (1999).
39. D. Plackett and T. L. Andersen, *Proc. 10th Eur. Conf. Comp. Mater. (ECCM-10)*, June 3-7, Brugge, Belgium (2002).
40. M. Shibata, K.-I. Takachiyo, K. Ozawa, R. Yosomiya, and H. Takeishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 129 (2002).
41. T. Freier, C. Kunze, and K.-P. Schmitz, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 1929 (2001).
42. A. C. de Albuquerque, K. Joseph, L. H. de Carvalho, and J. R. M. D'Almeida, *Comp. Sci. Tech.*, **60**, 833 (2000).
43. R. C. M. P. Aquino, J. R. M. D'Almeida, and S. N. Monteiro, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 1017 (2001).
44. C. Santulli and W. J. Cantwell, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 477 (2001).
45. D. Ray, B. K. Sarkar, and N. R. Bose, *Composites: Part A*, **33**, 233 (2002).
46. D. Ray, B. K. Sarkar, and A. K. Rana, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2588 (2002).
47. S. S. Tripathy, L. Di Landro, D. Fontanell, A. Marchetti, and G. Levita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1585 (2000).
48. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, H. M. Yan, G. C. Yang, and H. M. Zeng, *Polym. Comp.*, **23**(2), 182 (2002).
49. J. Gassan, *Composites: Part A*, **33**, 369 (2002).
50. M. Richardson and Z. Zhang, *Reinforced Plastics*, **Apr.** 40 (2001).
51. J. M. F. Paiva and E. Frollini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 880 (2002).
52. P.-O. Hagstrand and K. Oksman, *Polym. Comp.*, **22**(4), 568 (2001).
53. P. Wambua and I. Verpoest, *Proc. 10th Eur. Conf. Comp. Mater. (ECCM-10)*, June 3-7, Brugge, Belgium (2002).



54. L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2222 (2002).
55. S. J. Hwang and R. F. Gibson, *J. Comp. Mater.*, **26**(7), 2585 (1992).
56. J. Gassan and A. K. Bledzki, *Polym. Comp.*, **18**(2), 179 (1997).
57. K. L. Fung, K. Y. Li, and S. C. Tjong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 169 (2002).
58. K. Van der Valde and E. Baetens, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**(6), 342 (2001).
59. J. Gassan and A. K. Bledzki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1417 (2001).
60. K. Van der Valde and P. Kiekens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2634 (2002).
61. K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, *Comp. Sci. Tech.*, **53**, 99 (1995).
62. B. Singh, M. Gupta, and A. Verma, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 910 (1996).
63. A. S. Herrmann, J. Nickel, and U. Riedel, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 251 (1998).
64. *Composite Week Newsletter*, **43**(2), 23 (2000).
65. Kline & Company, Inc., Presented in *6th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, May 14 (2001).
66. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Comp. Interfaces*, **8**(5), 313 (2001).
67. *The Hemp Report*, **2**(14), ISSN 1488-3988 (2000).
68. U. reidel, J. Kickel, and A. S. Herrmann, *Proc. Natural fibers Performance Forum, Copenhagen*, May 21-22 (1999).