



천연섬유/천연고무 복합재료의 특성에 미치는 Kenaf 섬유함량의 영향

조이석·조동환*[†]

(주)세명기업, *금오공과대학교 고분자공학과
접수일(2011년 7월 21일), 수정일(2011년 8월 1일), 게재확정일(2011년 8월 8일)

Effect of Kenaf Fiber Loading on the Properties of Natural Fiber/Natural Rubber Composites

Yi-Seok Cho and Donghwan Cho*[†]

Semyung Industrial Co., Ltd, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-838, Korea
*Polymer/Bio-Composites Research Lab, Department of Polymer Science and Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea
(Received July 21, 2011, Revised August 1, 2011, Accepted August 8, 2011)

요약 : 셀룰로오스계 천연섬유인 kenaf를 천연고무와 함께 균일하게 배합한 후 압축성형 방법을 사용하여 천연섬유/천연고무 복합재료를 제조하였으며, 이들의 가황거동, 경도, 인장특성, 인열강도 및 정적, 동적 특성에 미치는 kenaf 섬유함량의 영향을 조사하였다. 복합재료를 구성하는 천연섬유의 함량은 천연고무 및 배합제 대비 0, 5, 10, 15, 20 phr이었다. 실험결과 천연고무의 여러 가지 특성이 kenaf 섬유의 함량에 의존한다는 것을 나타내었다. Kenaf 섬유함량이 증가함에 따라 천연고무의 가황에 요구되는 토크는 높아진 반면 가황시간은 감소되었다. Kenaf/천연고무 복합재료의 경도, 인장탄성률과 인열강도는 섬유함량이 증가할수록 점차적으로 증가한 반면, 인장강도와 파단신장률은 감소하는 경향을 보여주었다. 또한 kenaf 섬유함량이 증가함에 따라 천연고무의 정적 특성보다는 동적 특성의 변화가 더욱 크게 나타났다. 고무에 가해지는 에너지의 감쇄 또는 흡수와 밀접한 관계가 있는 손실인자도 섬유함량에 비례하여 증가하였다.

ABSTRACT : Natural fiber/natural rubber composites were fabricated by uniformly compounding natural rubber and cellulose-based natural fiber kenaf and then by compression molding. The effect of kenaf fiber content on their vulcanization behavior, hardness, tensile properties, tear strength and static and dynamic properties was investigated. The contents of kenaf fiber in the composites were 0, 5, 10, 15, and 20 phr, compared to natural rubber and additives. The result indicated that various properties of natural rubber depended on the kenaf fiber content. With increasing kenaf fiber content, the torque for vulcanization of natural rubber was increased whereas the vulcanization time was reduced as well. The hardness, tensile modulus and tear strength of kenaf/natural rubber composites were gradually decreased with the fiber content whereas the tensile strength and elongation at break were decreased. Also, with increasing the kenaf fiber content the dynamic property of natural rubber was changed more greatly than the static property. The loss factor, which is closely related with the damping or absorption of the energy given to natural rubber, was proportionally increased with the fiber content.

Keywords : natural rubber, natural fiber, kenaf, vulcanization, properties, composites

I. 서 론

최근 각종 소재분야에서 친환경 천연자원의 활용에 대한 필요성이 증가하면서 국외는 물론 국내에서도 천연 보강소재 또는 천연 대체소재에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히 자연에 풍부하여 지속가능하고 환경친화적이며,

가격이 저렴하고, 자연에서 분해가 가능한 셀룰로오스계 천연 섬유에 대한 관심이 크게 증가하고 있다.^{1,3} 이러한 천연섬유를 포함하고 있는 복합재료(composite)는 지금까지 매트릭스(matrix) 수지로 주로 사용하여 왔던 합성 고분자수지^{4,7}와 생분해성 고분자수지⁸⁻¹⁰뿐만 아니라 천연고무와 같은 고무매트릭스^{11,12}까지 그 연구개발 범위가 점차 확대되고 있다.

자동차산업 및 항공산업의 급속한 발전에 따라 고무는 현대 산업에서 없어서는 안될 매우 중요한 소재이다. 고무는 그들

[†] 대표저자 E-mail: dcho@kumoh.ac.kr

이 지니고 있는 최대 장점인 탄성과 반복하중에 대한 뛰어난 내구 특성 때문에 주로 타이어, 방진재료, 호스, 패킹 등 각종 산업용 부품소재뿐만 아니라 우리 생활의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다.

우리가 사용하고 있는 고무의 대부분은 여러 배합제와 보강재를 포함하고 있는 복합재료 형태이며, 섬유로 보강된 고무도 반드시 가황공정을 거쳐야 하므로, 고무의 물성은 가황제, 배합제 및 보강재의 종류나 함량은 물론, 성형조건 즉, 열과 압력, 시간에 따라서도 크게 달라질 수 있다.¹³ 고무의 물성과 성능을 증가시키기 위해서 일반적으로 고무에 보강재를 넣어 배합한다. 고무 보강재로는 카본블랙의 사용이 가장 보편적이며,¹⁴ 그 사용량도 적지 않아 결국에는 카본블랙을 제조하기 위해 필요한 화석연료의 소비 증가를 야기시킨다. 따라서 고무제품은 사용후 폐기할 시 환경오염을 초래할 수 있으므로 다른 대체 보강재를 도입함으로써 고무에 배합하는 카본블랙의 사용량을 줄이거나 재활용하기 위한 노력이 진행되고 있다. 이러한 관점에서 고무 배합에 사용하는 기존 카본블랙의 사용량을 상대적으로 줄이고 보강효과가 있는 친환경소재를 적용하는 연구가 필요하다.

천연고무는 cis-1,4-폴리이소프렌이라고 불리며 남미 아마존 유역을 원산지로 하는 헤베아 브라질리엔시스(*Hevea Brasiliensis*)라 불리는 고무나무에서 tapping 방법으로 채취할 수 있는 천연 고분자물질이다. 천연고무의 대부분은 말레이시아, 태국, 인도 등 동남아시아 지역의 농원에서 길러지는 재배 고무로부터 얻어진다. 천연고무는 탄화수소(89.3~92.4%), 단백질(2.5~3.5%), 기타(4.1~8.2%) 성분으로 이루어져 있다.¹⁵ 천연고무는 기계적 특성 및 내굴곡 특성이 우수한 장점을 지니고 있으나, 내열성, 내오존성에 취약하며, 산이나 기름성분에 약하다는 단점도 가지고 있다.¹⁵

Kenaf, jute 또는 coir와 같은 셀룰로오스계 천연섬유는 배합시 고무에 용이하게 분산되어 고무에 보강효과를 제공할 뿐만 아니라, 고무의 치수안정성 개선에 기여하고 가격이 저렴하고 친환경적이므로 고분자복합재료의 보강섬유로 각광을 받고 있다.¹⁶⁻¹⁸ 그러나 고무와 배합시 카본블랙보다 탄성력이 떨어지고, 고무와의 접착성도 떨어지는 등 아직 연구개발의 여지가 많이 남아있다. 또한 천연섬유로 강화된 고무에 대한 축적된 데이터가 부족하며, 연구보고도 상대적으로 매우 적다. 더구나 우리나라에서는 고무소재에 천연섬유를 도입한 연구결과는 거의 없는 실정이다.

양마라고도 부르는 kenaf(*Hibiscus cannabinus L.*) 섬유는 최근 몇 년 동안 그린복합재료 분야에서 가장 많은 관심을 받아 온 천연섬유이다.¹⁹⁻²¹ 이는 kenaf 재배 시 매년 다모작이 가능할 정도로 성장속도가 매우 빠르고 다른 천연섬유에 비해 상대적으로 대기 중의 이산화탄소를 흡수하는 효과가 큰 것으로 알려져 있기 때문이다. Kenaf 섬유의 밀도는 유리섬유의 약 50-55% 정도로 낮고, 가격이 저렴하며, 자연에 풍부하여 지속

적으로 자원공급이 가능하다. 그리고 비기계적 특성(specific mechanical properties)은 유리섬유에 비견할 만하다.¹ 따라서 kenaf 섬유의 우수한 기계적 물성 때문에 전통적으로 산업용 로프 및 보강섬유로 널리 사용되고 있다.^{1,2}

따라서 본 연구의 목적은 천연자원으로부터 얻어지는 천연고무와 지속가능한 친환경성 천연섬유인 kenaf를 포함하는 천연섬유/천연고무 복합재료의 가황특성, 경도특성, 기계적특성 및 정적/동적 스프링 특성에 미치는 kenaf 섬유의 함량에 대하여 조사하는 것이다. 아울러 본 연구는 아직 우리나라에서 연구개발이 거의 이루어지고 있지 않은 지속가능한 천연자원으로 얻어지는 천연섬유 보강재를 활용한 고무소재 분야에 대한 연구 기반의 토대를 마련하는데 기여할 수 있기를 기대한다.

II. 실 험

1. 재료 및 시약

본 실험에 사용한 재료와 시약 그리고 그 구입처는 다음과 같다. 천연고무: NR(SMR CV60, Malaysia), 카본블랙: SRF(N774) (Evonik Carbon Black Co., Ltd.), 천연섬유: kenaf (Bangladesh), 분산촉진제: stearic acid (LG Chem., Ltd, Korea), 가황제: sulfur (Miwon Commercial Co., Ltd., Korea), 가황촉진제: Kumac D(1,3 - Diphenyl guanidine) (Kumho Petrochemical, Korea), CZ(N-cyclohexyl benzothiazole-2-sulfenamide) (OCI Co., Ltd., Korea), 가황보조제: zinc oxide (SBC Co., Ltd.), 가소제: N2 oil (Michang Ind. Co., Ltd., Korea), 산화방지제: Kumanox 3C(N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenyldiamine) 및 Kumanox-13 (1,3-dimethylbutyl-N-phenyldiamine) (Kumho Petrochemical Co., Ltd., Korea), Vulkanox HS/LG(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline) (Il Shin Chemical Co., Ltd., Korea).

2. 배합, 소련 및 혼련

본 연구에 사용한 천연고무는 상대적으로 불순물이 적고 물성이 우수한 제품이며 현장에서 많이 사용되며 작업성도 우수한 60±5의 Mooney점도 값을 갖는 SMR CV60 등급을 선택하였다. 공급받은 70-80 mm의 bundle 형태의 kenaf 섬유를 평균길이 약 35 mm로 절단하여 천연고무와 함께 배합에 사용하였다. 본 연구에 사용한 천연고무, 카본블랙, 첨가제 및 천연섬유의 배합은 다음과 같다. 천연고무 100 phr, 카본블랙 21 phr, stearic acid 1.5 phr, S 1.5 phr, Kumac D 0.7 phr, CZ 1.8 phr, ZnO 5 phr, N2 oil 6 phr, Kumanox3C 1.5 phr, Kumanox13 2 phr, Vulkanox HS/LG 1.5 phr, 그리고 kenaf 섬유의 함량은 0, 5, 10, 15, 20 phr로 각각 다르게 하였다. 이때 천연고무, 카본블랙 및 첨가제의 함량을 동일하게 고정하였다. 따라서

서로 다른 함량의 천연섬유를 포함한 배합고무의 전체 함량은 각각 142.5, 147.5, 152.5, 157.5 그리고 162.5 phr이었다.

CMB(carbon materbatch) 공정은 소련공정과 혼련공정으로 이루어졌으며 CMB 공정 후 촉진제와 가황제를 투입하여 FMB(final masterbatch) 공정을 수행하고 사용 목적에 맞게 고무 시트(sheet)를 절단하여 20 ± 5 °C의 숙성실에 보관하여 사용하였다.

소련공정은 천연고무만을 사용하여 Banbury mixer(봉신기계, 대한민국)에서 1분 동안 40 rpm, 100 psi의 램(ram) 압력을 주어 천연고무에 가소성을 부여하였으며, 이때 온도는 100~110 °C를 유지하였다. 온도 조절은 공정 초기에 스팀(steam)으로 온도를 상승시켜 안정화시켰으며, 25 °C 이하의 냉각수를 순환시켜 Banbury mixer 내부의 온도상승을 방지하였다. 혼련공정은 소련공정 후 연속작업으로 배합고무를 Banbury mixer에 투입한 후 2분 동안 40 rpm, 100 psi의 램 압력으로 약 80% 충진률에서 실시하였으며, 최고온도는 135 °C였다.

혼련공정 후 분산공정은 지름 8", 길이 20", 회전비 5:4의 고무용 roll-mill(봉신기계, 대한민국)을 사용하였고, 회전속도는 20 rpm, 온도는 55~70 °C를 유지하였다. CMB공정 단계에서 가능한 한 많은 양의 고무를 제조하여 절단과 계량화를 균일하게 실시하였으며, 각 배합간의 편차를 줄여 FMB 공정을 수행하였다. 배합고무의 분산공정 시 롤러(roller) 간격은 2~3 mm로 조정하였으며, 분산을 좋게 하기 위해서 롤러 간격을 1 mm로 하여 각 3회씩 공정을 반복 수행하였다. Figure 1은 앞서 설명한 CMB공정과 FMB공정을 도식화하여 요약한 것이다.

3. 가 황

FMB 공정을 마친 배합고무를 시트 형태로 제조하여 15~25 °C에서 24시간 동안 숙성시켰다. 1회 배합 시 걸리는 소요시간은 15분으로 동일하였다. Oscillating disk rheometer(ODR, 명지산업, 대한민국)를 사용하여 T_{c90} 측정결과를 고려하여 최적화한 시간 조건에서 가황공정을 수행한 후, 특성분석을 위한 시

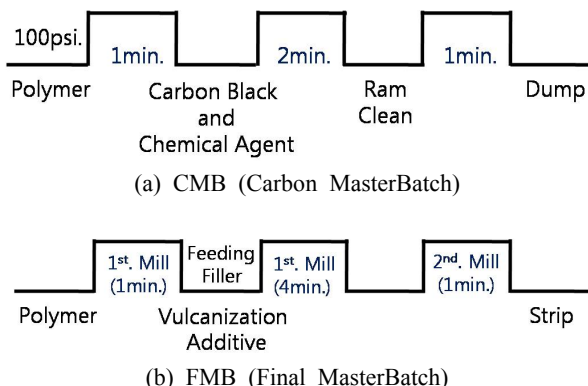


Figure 1. Schematic summary of CMB and FMB processes.

편을 180 mm×180 mm×2 mm 크기로 준비하였다. 모든 배합고무에 대한 가황온도는 160 °C였다.

4. 특성 분석

배합된 고무의 가황 특성은 ODR을 사용하여 ASTM D 2084에 의거하여 조사하였다. 이때 경화 온도는 190 °C로 설정하였으며, 최대 토크(maximum torque, lb-in), 최소 토크(minimum torque, lb-in), 스코치시간 t_{s2} (min) 그리고 가황이 90%가 진행된 시점에서 의 토크 값 T_{c90} (min)을 측정하였다.

160 °C에서 가황된 천연고무 및 kenaf/천연고무 시편의 인장 특성은 인장시험기(Zwick Z005, Swiss)를 사용하여 ASTM D 412의 방법에 따라 수행하였다. 시트 형태의 고무배합물을 압축성형기를 이용하여 인장특성 시험용 시편을 제조하였다. 인장시험은 25 °C에서 500 mm/min의 crosshead speed에서 수행하였다. Gage length는 20 mm였으며, 인장강도, 인장탄성률, 신장률을 측정하였다. 인장강도는 시편이 절단될 때의 최대하중을 조사하여 다음 식으로 계산하였다.

$$T_b = F_B / A$$

이때 T_b 는 인장강도(kg/cm^2), F_B 는 시편이 파단되었을 때의 최대하중(kg) 그리고 A 는 시편의 초기 단면적(cm^2)을 나타낸다. 신장률은 시편이 파단될 때 표선이 늘어난 길이를 조사하여 다음 식으로 계산하였다.

$$E_B = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

여기서, E_B 는 파단신장률(%), L_0 는 초기길이 그리고 L_1 은 최종 길이를 나타낸다. 160 °C에서 Blank 가황된 시편에 대한 경도시험은 Shore A-type의 스프링식 경도계(Kobunshi Keiki Co., Ltd., Japan)를 사용하여 수행하였다. 인열시험은 인장시험기(Zwick Z005, Swiss)를 사용하여 ASTM D624에 의거하여 수행하였다.

정적 및 동적 특성 시험기(MTS, USA)를 사용하여 KS M6604에 의거하여 정적 및 동적 스프링 특성을 측정하였으며, 동적 특성 측정은 비공진법으로 수행하였다. Figure 2는 정적 및 동적 특성 시험에 사용한 장치의 개요를 보여준다. 시험기에 직경 29 mm, 두께 12.7 mm 크기의 압축영구줄임(compression set) 시편을 plate zig 사이에 장착하고 시험을 행하였다. 정적 특성 시험은 0.1 mm/s의 속도로 0~3 mm 사이에서 3회 왕복하여 시편을 압축시킨 후, 측정구간 1~2 mm 사이에서 발생한 하중/압축변위 비율로부터 기울기를 구하였다. 동적 특성은 시편에 1~2 mm의 압축변위가 발생하도록 200 N의 pre-load 조건 하에서 10 Hz의 진동수와 0.05 mm의 진폭을 가하면서 시험을 수행하였다. 본 시험에 사용한 pre-load 조건은 일반적으로 고무부품에서 30% 이내의 압축변위가 일어나

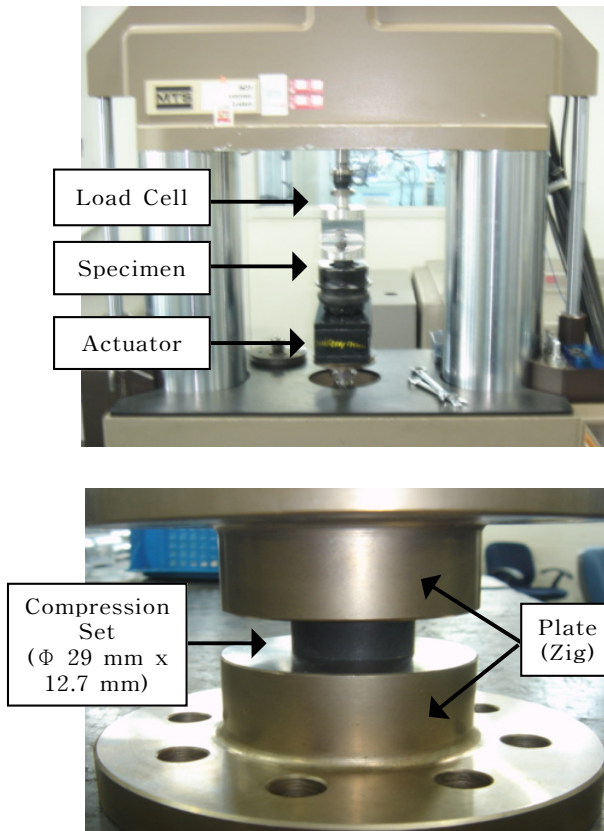


Figure 2. A dynamic test machine used for examining static and dynamic properties in this work.

는 것을 고려하였기 때문이며, 10 Hz의 진동수의 사용은 자동차가 일반적으로 공회전하는 상태에서 10 Hz 이하의 진동수가 적용되기 때문이다. 모든 시험에는 샘플 당 4개 이상의 시편을 사용하였으며, 이들을 평균하여 결과를 얻었다.

III. 결과 및 토의

1. 가황 특성

기존의 천연고무에 보강재로 사용하였던 카본블랙의 함량을 줄이고 상대적으로 kenaf 섬유 함량을 증가시켰을 때, Figure 3에 보여주는 바와 같이, 가황 특성 T_{max} 와 tc_{90} 에 미치는 영향을 조사하였다. Kenaf 섬유함량이 20 phr까지 증가함에 따라, kenaf/천연고무 복합재료의 가황 토크(torque) 값이 증가하였으며, 특히 5 phr 이후부터 토크 값의 상승 정도가 더 컸다. 이는 천연고무보다 탄성을 높은 kenaf 섬유가 첨가될수록 보강효과가 커지면서 천연고무가 가황(경화)되는데 요구되는 토크 값이 더 커지기 때문이다. 또한 배합고무의 스코치(scorch) 시간 이전에 관찰되는 최소 토크 값(T_{min})도 kenaf 섬유가 도입되지 않았을 때 4.15 lb-in에서 kenaf 섬유가 5, 10, 15,

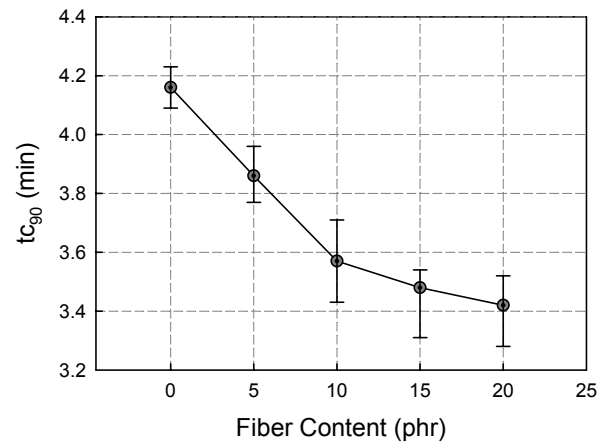
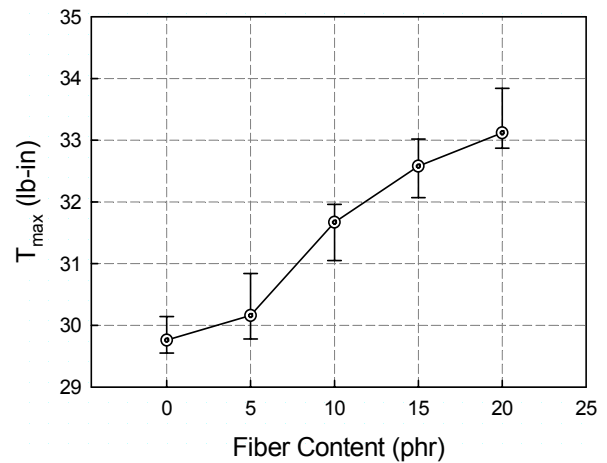


Figure 3. Variation of T_{max} and tc_{90} values as a function of kenaf fiber content measured with natural rubber and kenaf/natural rubber composites.

20 phr 함량으로 도입되었을 때, T_{min} 값도 각각 4.47, 4.89, 5.35, 5.92 lb-in로 점진적으로 증가하였다. 배합고무의 90%의 경화가 진행된 시점까지 소요시간을 나타내는 tc_{90} 값은 kenaf 섬유 함량이 증가할수록 4.17 min에서 3.25 min으로 점차적으로 감소하는 경향을 보여주었다. 이러한 결과는 천연섬유의 도입이 천연고무의 가황에 소요되는 시간을 줄여주며, 그 감소 정도는 천연섬유 함량의 증가에 따라 더 크다는 것을 제시하여 준다.

2. 경도 특성

경도(hardness)는 가황된 고무의 유연함과 딱딱함의 정도를 조사하는데 유용한 정보를 제공하여 준다. Figure 4는 kenaf 섬유 함량의 함량변화에 따른 천연고무의 경도 변화를 보여준다. Kenaf 섬유의 함량이 증가함에 따라 경도가 거의 일정하게 상승하였다. Kenaf 섬유가 도입되었을 경우 카본블랙이 도입

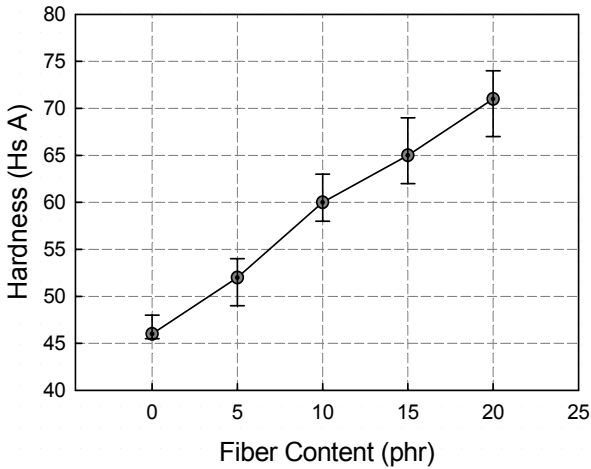


Figure 4. Hardness change as a function of kenaf fiber content measured with natural rubber and kenaf/natural rubber composites.

된 경우보다 동일조건에서 훨씬 빠른 속도로 경도가 상승하였음을 제시하여 준다. 일반적으로 카본블랙이 천연고무에 첨가될 경우 경도 값은 2 phr 당 1의 상승을 보이나, kenaf섬유의 경우에는 1 phr 당 1이 상승하였다. 카본블랙이 첨가될 경우 그 입자의 크기가 작을수록 보강효과가 뛰어나지만, kenaf 섬유의 경우에는 천연고무에 비해 stiffness가 높고, 사이즈도 큰 천연섬유가 천연고무 매트릭스를 포함하는 복합재료의 stiffness를 높여주고, 섬유함량이 증가함에 따라 고무의 자유로운 이동이 더욱 제한되므로 kenaf/천연고무 복합재료의 경도가 더 높게 나타난 것으로 판단된다. 그러므로 적은 량의 kenaf 섬유를 도입하였을 때 보강효과에 의해 천연고무의 경도가 상승하였다고 사료된다.

3. 인장 특성

고무의 특성을 이해하기 위하여 인장강도, 인장탄성률 및 신장률과 같은 인장특성에 대한 정보는 기본적으로 필요하다. 따라서 본 실험에서는 천연고무에 인장특성에 미치는 kenaf 섬유함량의 영향을 조사하였다. Figure 5에서 나타난 바와 같이, 인장강도는 kenaf 섬유함량이 증가함에 따라 10 phr까지 크게 감소하다가 15 phr 이후에 다소 증가하였다. Kenaf 섬유의 함량 15 phr까지 인장강도가 감소한 이유는 식물에서 얻어진 셀룰로오스계 천연섬유의 내부구조가 빈 공간의 다공성 셀(cell)로 이루어져 있으며, 이러한 마이크로미터 크기의 작은 셀이 미세구조 결함(microstructural defect)로 작용하여 천연고무의 인장강도를 저하시켰기 때문이다. 이러한 kenaf를 포함한 셀룰로오스계 천연섬유의 도입에 의한 인장강도 저하 현상은 다른 여러 고분자 그린복합재료의 경우에 대해서도 보고된 바 있다.²² 따라서 그린복합재료의 인장강도 감소를

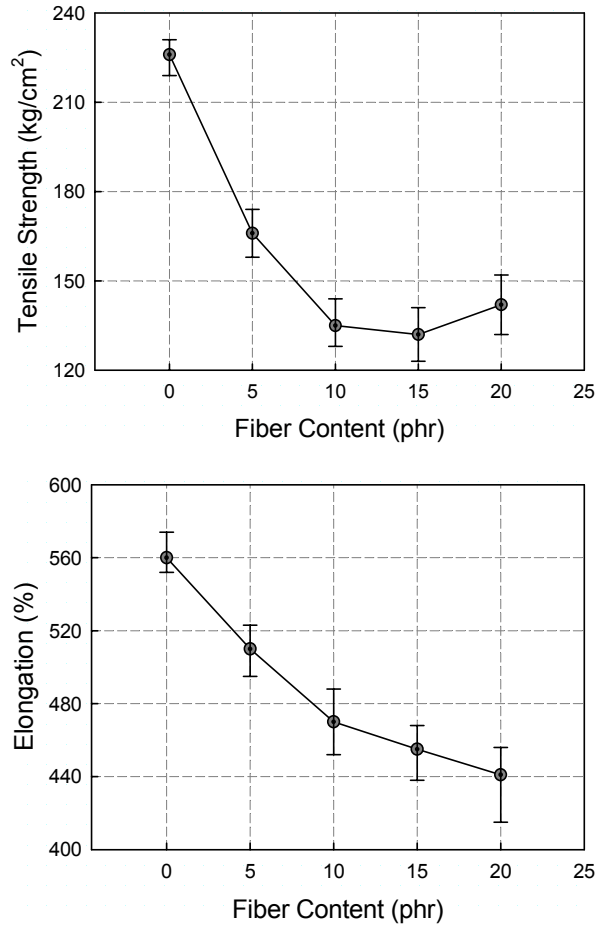


Figure 5. Variation of tensile strength and elongation at break as a function of kenaf fiber content for natural rubber and kenaf/natural rubber composites.

줄이거나 인장특성을 개선시키기 위해 천연섬유 표면을 화학적으로 또는 물리적으로 처리하거나 개질하여 천연섬유-고분자수지 사이의 계면접착력을 높이고, 나아가 천연섬유/고분자 복합재료의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 많은 노력을 기울이고 있다.²³⁻²⁵ Kenaf 섬유의 비중은 약 1.4이고, 카본블랙의 비중은 약 1.8로, kenaf 함량이 15 phr인 경우 시편에서 섬유가 차지하는 체적은 주어진 카본블랙이 차지하는 체적과 비견할 만하다. 따라서 15 phr 이후 인장강도가 다소 증가한 것은 kenaf 함량이 크게 증가하면서 천연고무 내에 섬유가 차지하는 체적도 상대적으로 커지고, 고무와 천연섬유의 엉킴 정도도 커지면서 시편의 인장에 필요한 응력이 커졌기 때문인 것으로 예상된다.

Kenaf/천연고무 복합재료의 신장률은 kenaf 섬유함량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. 이러한 감소는 앞서 언급된 섬유함량에 따른 경도의 증가와 Figure 6에서 보여주는 인장탄성률의 증가에 기인한다. 결과는 kenaf 섬유가 천연고무에 첨가될수록 신장이 충분히 진행되지 않은 상태에서 시편

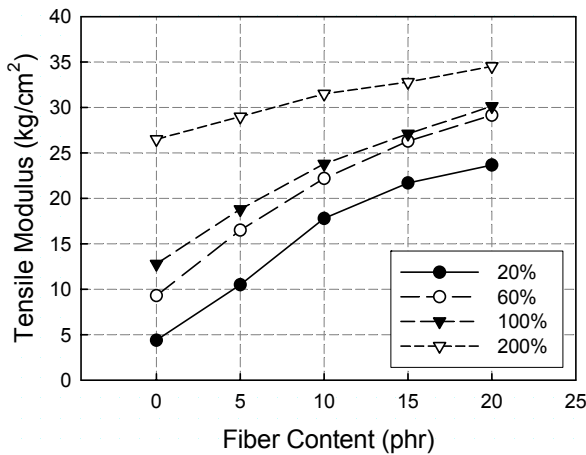


Figure 6. Variation of tensile modulus obtained at different percent elongations as a function of kenaf fiber content for natural rubber and kenaf/natural rubber composites.

이 파단될 수 있다는 것을 보여준다. 복합재료의 매트릭스인 천연고무에 비해 상대적으로 탄성률이 큰 섬유가 도입되었을 때 신장률이 감소한다는 것은 충분히 해석이 가능한 결과이다. 그러나 보강섬유에 의해 줄어든 신장률 범위가 고무소재가 필요로 하는 신장률 범위를 만족시킨다면, 고무의 사용에 있어 신장률의 감소는 크게 문제가 되지 않을 수 있다.

Figure 6은 kenaf 섬유함량 변화에 따른 20%, 60%, 100% 그리고 200% elongation에서의 인장탄성률, 즉 각 주어진 신장률에서 rubber modulus 변화를 보여준다. 결과는 kenaf 섬유로 보강된 천연고무 복합재료의 탄성률이 kenaf를 포함하고 있지 않은 복합재료의 경우보다 각각의 신장률에서 더 크며, 그 값은 천연섬유 함량이 증가할수록 더 커진다는 것이다. 이는 탄성률이 상대적으로 높은 결정성 kenaf 섬유가 매트릭스와 함께 존재하고 있으며, 짧은 섬유들에 의해 시편의 배향성이 증가되었기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 천연섬유로 보강된 여러 고분자복합재료에서 전형적으로 보여주는 인장탄성률의 상승 경향과 일치한다.^{26,27} 신장률이 클 때 탄성률도 증가한 것은 고무가 인장하중에 의해 점차적으로 늘어나면서 strain-induced crystallization 현상이 발생하였기 때문이며, 결정성 섬유의 존재는 이러한 현상에 더욱 기여하였을 것으로 사료된다.

4. 인열 특성

손상된 고무는 약간의 외력의 의해서도 인열(tearing)이 쉽게 일어날 수 있다. 인열은 작은 균열로부터 시작되어 일정한 방향으로 계속 진전되고 확대되기 때문이다. 재료의 인열에 대한 저항성이 인열강도(tear strength)이며, 시편에 미리 칼집을 내거나 특수한 형상으로 만들어진 시료를 인장할 때 시료

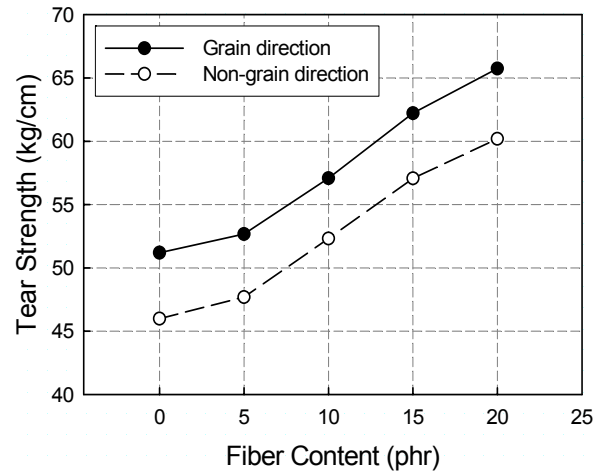


Figure 7. Comparison of tear strengths as a function of fiber content measured with natural rubber and kenaf/natural rubber composites in the machine and transverse directions, respectively.

가 인열되기까지 가해진 최대응력을 시편두께로 나눈 값이 인열강도이다. Figure 7은 kenaf 섬유함량에 따른 인열강도의 변화를 보여준다. 천연섬유 함량이 증가함에 따라 인열강도는 점차적으로 증가한다. 이러한 현상은 결정성이 있는 셀룰로오스 성분으로 이루어진 천연섬유의 존재 때문이며, 그 함량이 증가함에 따라 인열에 대한 저항성은 더욱 커진다. 또한 일반적으로 등방성 물질이 이방성 물질보다 우수한 인열특성을 갖는다. 이방성인 천연섬유가 포함되었음에도 불구하고 섬유 함량에 따라 인열강도가 증가된 결과는 시험에 사용된 복합재료를 구성하는 천연고무 매트릭스에 짧은 kenaf 섬유가 외부하중에 의한 균열을 초래하는 큰 보이드나 기공이 없이 잘 분산되어있음을 가리킨다. 또한 천연고무와 천연섬유가 균일하게 분포되어 있으면서 서로 밀접하게 엉켜있는 복합재료가 인열현상을 억제하는데 기여하였을 것으로 예상된다. 인열강도의 변화 거동은 kenaf/천연고무 복합재료 시편에서 섬유함량에 따라 경도가 증가되고 탄성률이 증가되며, 신장률이 감소된 결과와도 잘 일치한다.

또한 Figure 7은 배합고무로부터 인열시편을 준비할 때, roll-mill로부터 시트가 얻어지는 방향(machine direction)과 시트의 가로방향(transverse direction)에서 각각 발체된 시편에 대하여 kenaf 섬유함량 변화에 따른 인열강도의 변화를 보여준다. Machine 방향에서 얻어진 시편의 인열강도가 transverse 방향에서 얻어진 것보다 더 높은 값을 나타내었다. 이 결과로부터 천연고무 배합 시 kenaf 섬유는 sheeting이 진행되는 machine 방향으로 더 잘 배향되며, 그 배향된 섬유가 외부하중에 의한 초기 균열 형성을 방해하거나 크랙의 진전을 억제하여 인열 저항성을 높여주었을 것으로 판단된다.

5. 정·동적 스프링 특성

고무는 자체적으로 내부 충격이나 마찰에 의해 발생한 에너지를 소산시킬 수 있기 때문에 여러 산업분야에서 충격흡수, 제진, 방진, 내진 그리고 완충재료로서 널리 사용되고 있다. 고무는 점탄성(viscoelastic) 물질이며, 손실인자(loss factor)와 동적 비율(dynamic ratio)은 점탄성 재료의 동적 특성을 나타내는 중요 인자라 할 수 있다. 재료의 에너지 흡수능력과 관계가 있는 손실인자 값을 높이기 위한 방법으로는 충전재, 수지, 금속 분말 등의 첨가나 고무 블랜드를 이용한 방법이 사용되고 있다. 동적 비율을 증가시키기 위해서는 고무분자 말단을 변성시키거나, 결합제(coupling agent)를 사용하거나 또는 섬유보강재로 고무를 강화시키는 방법 등이 있다.

정적 스프링 특성이란 평형상태에서 측정된 탄성률을 말하며, 실제로 시편에 대해 하중을 가하는 속도 또는 시편의 변형 속도를 일정하게 한 조건에서 시험을 행한다. 정적 스프링상수(spring constant)에 따라 하중에 대한 변형을 측정하여 소재

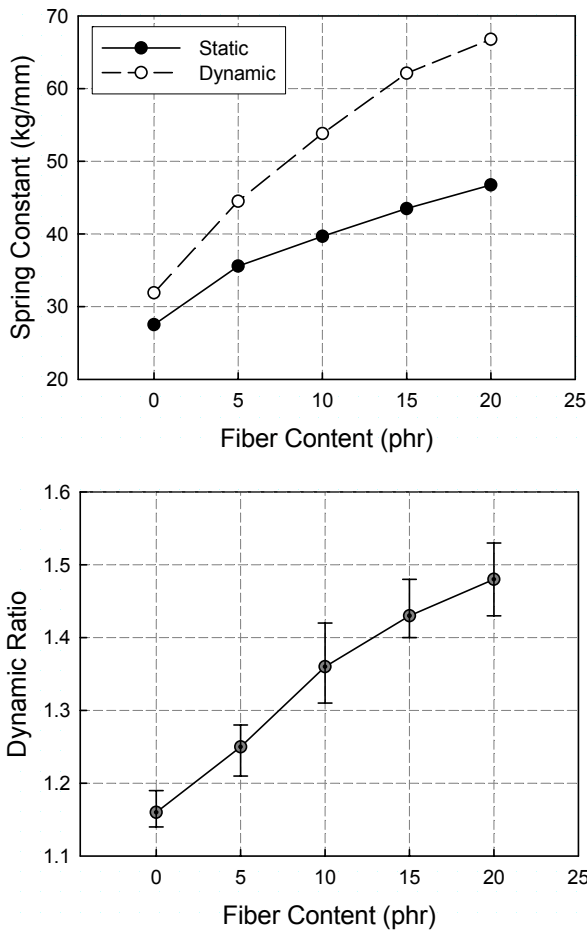


Figure 8. Spring constants between static and dynamic tests and the dynamic ratios as a function of kenaf fiber content measured with natural rubber and kenaf/natural rubber composites.

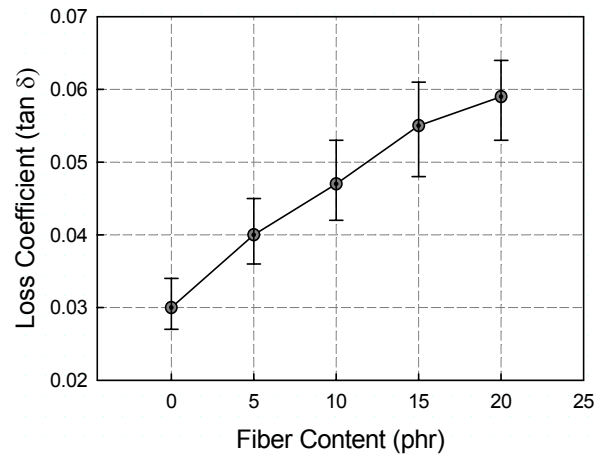


Figure 9. Variation of loss factor as a function of kenaf fiber content measured with natural rubber and kenaf/natural rubber composites.

가 필요로 하는 기본성능과 내구력을 예측하기도 한다. 동적 스프링 특성이란 동적 상태에서 측정된 탄성률을 말하며 강제 진동이나 자유감쇠진동 또는 충격 조건 하에서 시험을 행한다. 동적 특성은 고무가 압축, 신장, 전단 또는 뒤틀림 등의 기계적 외력에 반복하여 노출되었을 시 고무분자 내 또는 고무분자 간 결합의 변화 또는 고무분자와 충전재 사이에 결합의 변화에 의해 고무의 물리적, 화학적 성질이 변하는 것을 이해하는데 도움이 된다.

Figure 8은 스프링 특성의 변화를 조사한 결과로 kenaf 섬유 함량에 따른 정적 스프링상수와 동적 스프링상수의 변화를 비교하고 있다. 섬유함량이 증가할수록 스프링상수 값은 증가하며, 동일한 kenaf 섬유함량에서 동적 스프링상수 값이 항상 크게 나타났다. 즉, kenaf 섬유의 보강은 천연고무의 동적 특성 향상에 바람직하다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 Figure 8의 동적 비율의 변화로부터도 확인할 수 있다. 동적 비율은 동적 스프링상수를 정적 스프링 상수로 나눈 값이다. Kenaf 섬유의 함량에 따라 동적 비율이 점차적으로 증가하였다.

Figure 9는 동적 시험 조건에서 kenaf 섬유의 유·무에 따른 천연고무의 손실인자 값의 변화를 보여준다. 섬유함량이 증가함에 따라 손실인자 값도 비례적으로 증가하였다. 손실인자가 커진다는 것은 동적 하중에 대한 에너지 감쇄 효과가 커지는 반면, 받은 동적 에너지가 열에너지로 변환되어 내부의 발열에 의해 고무가 손상되어 내구력을 저하시키는 요인이 될 수 있다는 의미도 함축하고 있다.

IV. 결 론

본 연구에서 천연고무에 천연섬유를 배합시켜 복합재료를 제조하였을 때, 천연고무의 가황 특성, 경도, 인장특성, 인열특

성 및 정적, 동적 특성에 미치는 kenaf 섬유함량의 영향에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

천연섬유가 전혀 포함되지 않은 천연고무와 비교할 때, kenaf 섬유함량이 5 phr에서 20 phr까지 증가할수록 가황에 필요한 토크는 높아지고 가황시간은 줄어들었으며, 경도, 인장탄성률 그리고 인열강도는 점차적으로 증가하였다. 반면, 인장강도와 파단신장률은 감소하는 경향을 보여주었다. 또한 kenaf 섬유함량이 증가함에 따라 천연고무의 정적 특성보다는 동적 특성의 변화가 더욱 두드러지게 나타났으며, 고무에 동적으로 가해지는 에너지에 대한 감쇄 또는 흡수와 밀접한 관계가 있는 손실인자도 섬유함량에 비례하여 증가하였다. 따라서 본 연구결과는 각종 배합제를 포함하는 천연고무 배합 시 카본블랙의 함량을 다소 줄이고, 카본블랙 함량이 줄어든 만큼 배합고무 전체 함량 대비 약 20 phr 범위 이내에서 천연섬유를 도입한다면, 천연고무의 가황공정 시간을 줄이고, 경도, 인장탄성률, 인열강도를 증대시킬 뿐만 아니라 동적 에너지 감쇄에도 긍정적인 영향을 줄 수 있음을 제시하여 준다.

참 고 문 헌

1. D. Cho, S.G. Lee, W.H. Park, and S.O. Han, "Eco-friendly Biocomposite Material Using Biofibers", *Polym. Sci. Tech.*, **13**, 460 (2002).
2. D. Cho and H.-J. Kim, "Naturally Cyclable Biocomposites", *Elast. Compos.*, **44**, 13 (2009).
3. J. Müssig (Ed.), "Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications", John Wiley & Sons, Chippingham (2010).
4. J. Gassan and A. Bledzki, "Effect of Cyclic Moisture Absorption Desorption on the Mechanical Properties of Silanized Jute-Epoxy Composites", *Polym. Compos.*, **20**, 62 (1999).
5. S.S. Tripathy, G. Levita, and D. Landro, "Interfacial Adhesion in Jute-Polyolefin Composites", *Compos. Sci. Technol.*, **22**, 815 (2001).
6. D. Cho, H.S. Lee, S.O. Han, and L.T. Drzal, "Effects of E-Beam Treatment on the Interfacial and Mechanical Properties of Henequen/Polypropylene Biocomposites", *Adv. Compos. Mater.*, **16**, 315 (2007).
7. D. Cho, H.S. Lee, and S.O. Han, "Effect of Fiber Surface Modification on the Interfacial and Mechanical Properties of Kenaf Fiber-Reinforced Thermoplastic and Thermosetting Polymer Composites", *Compos. Interf.*, **16**, 711 (2009).
8. S.M. Lee, D. Cho, W.H. Park, S.G. Lee, S.O. Han, and L.T. Drzal, "Novel Silk/Poly(butylene succinate) Biocomposites: The Effect of Short Fiber Content on Their Mechanical and Thermal Properties", *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 647 (2005).
9. J.M. Seo, D. Cho, W.H. Park, S.O. Han, T.W. Hwang, C.H. Choi, and S.J. Jung, "Fiber Surface Treatments for Improvement of the Interfacial Adhesion and Flexural and Thermal Properties of Jute/Poly(lactic acid) Biocomposites", *J. Biobased Mater. Bioenerg.*, **1**, 331 (2007).
10. L. Liu, J. Yu, L. Cheng, and X. Yang, "Biodegradability of Poly(butylene succinate)(PBS) Composite Reinforced with Jute Fibre", *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 90 (2009).
11. V.G. Geethamma, G. Kalaprasad, G. Groeninckx, and S. Thomas, "Dynamic Mechanical Behavior of Short Coir Fiber Reinforced Natural Rubber Composites", *Composites Part A: Appl. Sci. Manufac.*, **36**, 1499 (2005).
12. Y. Ruksakulpiwat, J. Sridee, N. Suppakarn, and W. Sutapun, "Improvement of Impact Property of Natural Fiber-Polypropylene Composite by Using Natural Rubber and EPDM Rubber", *Composites Part B: Eng.*, **40**, 619 (2009).
13. A. N. Gent (Ed.), "Engineering with Rubber", Hanser Publishers, Munich (1992) Chapter 2.
14. M. Morton (Ed.), "Rubber Technology", 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York (1987) Chapter 3.
15. J. A. Brydson, "Rubbery Materials and Their Compounds", Elsevier Applied Science, London (1988) Chapter 4.
16. H. Ismail, M.R. Edyham, and B. Wirjosentono, "Bamboo Fibre Filled Natural Rubber Composites: the Effects of Filler Loading and Bonding Agent", *Polym. Test.*, **21**, 139 (2002).
17. M. Jacob, S. Thomas, K. T. Varughese, "Mechanical Properties of Sisal/Oil Palm Hybrid Fiber Reinforced Natural Rubber Composites", *Compos. Sci. Technol.*, Volume 64, Issues 7-8, June 2004, Pages 955-965(2004).
18. H. Anuar, A. Zuraida, "Improvement in Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastic Elastomer Composite with Kenaf Bast Fibre", *Composites Part B: Eng.*, **42**, 462 (2011).
19. Y.H. Han, S.O. Han, D. Cho, and H.-I. Kim, "Kenaf/Polypropylene Biocomposites: Effects of Electron Beam Irradiation and Alkali Treatment on Kenaf Natural Fibers", *Compos. Interf.*, **14**, 559 (2007).
20. J. M. Seo, D. Cho, and W.H. Park, "Alkali Treatment Effect of Kenaf Fibers on the Characteristics of Kenaf/PLA Biocomposites", *J. Adhes. Interf.*, **9**, 1 (2008).
21. M.S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra, "Effect of Fiber Surface Treatments on the Properties of Laminated Biocomposites from Poly(lactic acid)(PLA) and Kenaf Fibers", *Compos. Sci. Tech.*, **68**, 424 (2008).
22. U.S. Ishiaku, X.Y. Yang, Y.W. Leong, H. Hamada, T. Semba, and K. Kitagawa, "Effects of Fiber Content and Alkali Treatment on the Mechanical and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/Poly(caprolactone) Blend Jute Fiber-Filled Biodegradable Composites", *J. Biobased Mater. Bioenerg.*, **1**, 78 (2007).
23. A.K. Mohanty, M. Misra, and L.T. Drzal, "Surface Modifications of Natural Fibers and Performance of the Resulting Biocomposites: An Overview", *Compos. Interf.*, **8**, 313 (2001).
24. Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, "Silane Coupling Agents Used for Natural Fiber/Polymer Composites: A Review", *Composites: Part A*, **41**, 806 (2010).
25. S.G. Ji, W.H. Park, D. Cho, and B.C. Lee, "Electron Beam Effect on the Tensile Properties and Topology of Jute Fibers and the Interfacial Strength of Jute-PLA Green Composites", *Macromol.*

- Res.*, **18**, 919 (2010).
26. V.G. Geethamma, R. Joseph, and S. Thomas, "Short Coir Fiber-Reinforced Natural Rubber Composites: Effects of Fiber Length, Orientation, and Alkali Treatment", *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 583 (1995).
27. G. Mehta, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, and M. Misra, "Effect of Fiber Surface Treatment on the Properties of Biocomposites from Nonwoven Industrial Hemp Fiber Mats and Unsaturated Polyester Resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1055 (2006).