

대나무섬유/PLA 바이오복합재료의 기계적 특성, 충격강도 및 열변형온도에 미치는 대나무섬유 수처리의 영향

조용범 · 조동환[†]

금오공과대학교 고분자공학과
(2016년 5월 23일 접수, 2016년 9월 1일 수정, 2016년 9월 1일 채택)

Water Treatment Effect of Bamboo Fiber on the Mechanical Properties, Impact Strength, and Heat Deflection Temperature of Bamboo Fiber/PLA Biocomposites

Yong Bum Cho and Donghwan Cho[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea
(Received May 23, 2016; Revised September 1, 2016; Accepted September 1, 2016)

요약: 본 연구에서는 셀룰로오스계 천연섬유인 대나무와 poly(lactic acid) (PLA)로 구성된 펠렛을 압출공정으로 제조하고, 여러 가지 함량의 대나무섬유/PLA 바이오복합재료를 사출공정을 통해 성형하였다. 바이오복합재료의 굴곡, 인장, 충격 특성 및 열변형온도에 미치는 대나무섬유의 수처리 영향을 조사하였다. 천연섬유의 열안정성, 바이오복합재료의 굴곡특성, 인장탄성률 및 충격특성은 섬유 함량은 물론 수처리 유·무에 의존한 반면, 열변형온도는 주로 수처리에 의해 영향을 받았다. 바이오복합재료의 기계적 특성과 충격특성의 증가는 이를 구성하고 있는 대나무섬유와 PLA 매트릭스 사이의 계면결합력이 대나무섬유의 수처리에 의해 향상되었기 때문이다. 연구결과는 친환경적이고 작업친화적인 물을 이용한 천연섬유의 전처리가 바이오복합재료의 성능을 향상시키는데 기여할 수 있다는 것을 제시하여 준다.

Abstract: In this work, pellets consisting of cellulose-based natural fiber bamboo and poly(lactic acid) (PLA) was prepared by extrusion process and then bamboo fiber/PLA biocomposites with various fiber contents were produced by injection molding process. The water treatment effect of bamboo fibers on the flexural, tensile, and impact properties and heat deflection temperature of the biocomposites were investigated. The thermal stability of bamboo and the flexural properties, tensile modulus, and impact strength depended on the presence and absence of water treatment as well as on the fiber content, whereas the heat deflection temperature are influenced mainly by water treatment. The increase of the mechanical and impact properties of biocomposites is ascribed to the improvement of the interfacial adhesion between the bamboo fibers and the PLA matrix by the water treatment. The result suggests that the pre-treatment of natural fibers by using water, which is environment-friendly and labor-friendly, may contribute to enhancing the performance of biocomposites.

Keywords: bamboo fiber, PLA, biocomposite, water treatment, processing, properties

1. 서 론

최근 세계적으로 친환경 소재에 대한 관심이 증대되면서 식물성 또는 동물성 천연섬유(natural fiber)로 강화된 고분자매트릭스 복합재료, 즉 바이오복합재료(biocomposite)에 대한 관심이 높아지고 있다[1-3]. 바이오복합재료는 이들이 지니고 있는 여러 가지 장점 때

문에 자동차 내·외장재를 중심으로 스포츠/레저 부품소재, 건축 내·외장재 및 산업용 부품소재에 이르기까지 여러 분야에서 현재 응용되고 있거나 응용가능성이 제시되고 있다[4]. 특히, 유럽, 미국 및 일본의 여러 자동차 제조업체에서는 헤드라이너(headliner), 도어트림(door trim), 콘솔박스(console box), 패널(panel) 같은 자동차부품소재에 기존의 유리섬유강화 플라스틱을 대체하여 경량화를 꾀하는 동시에 원료소재의 가격도 절감하려는 목적으로 바이오복합재료에 대한

[†]Corresponding author: Donghwan Cho (dcoh@kumoh.ac.kr)

연구개발이 활발히 진행 중에 있다.

바이오복합재료는 생분해가 가능하고 환경친화적이라는 장점뿐 아니라, 유리섬유보다 가격이 훨씬 저렴하고 비중이 낮은 천연섬유를 보강재로 사용하므로 제품을 경량화할 수 있으며, 비(specific) 인장특성이 유리섬유에 비견할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 친수성인 셀룰로스가 천연섬유는 수분을 흡수할 수 있고 소수성인 고분자매트릭스와 낮은 결합력을 보인다는 단점이 있다[5,6]. 따라서, 바이오복합재료는 종종 성형공정 전에 알칼리용액, 실란용액 등을 이용한 화학적 처리방법이나 전자빔, 열 등을 이용한 물리적 처리방법과 같이 다양한 방법을 통해 천연섬유의 표면을 개질하여 섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력을 향상시키고, 이를 통해 소재 물성의 향상을 도모할 수 있다[7-10]. 이러한 천연섬유 표면처리 방법들은 화학 약품을 쓰거나 비교적 높은 비용이 드는 방법이므로 실제 현장에서 적용하기에는 제한이 따른다. 그러므로 공정이나 비용에 부담이 적으며, 환경친화적이고 작업 친화적인 처리방법이 사용된다면 고무적일 것이다.

대나무섬유는 나무가 성장한 방향으로 우수한 기계적 성질을 나타내어 오래전부터 건축재, 가정용품, 낚싯대, 식물 지지대 등에 쓰여 왔다. 대나무섬유는 공급이 용이하고 기계적 특성도 유리섬유에 견줄 만큼 보강효과가 좋아 플라스틱의 물성 향상을 위한 보강 섬유로서 종종 활용되어 왔다[11,12]. 일반적으로 대나무는 셀룰로스가 26~43%, 리그닌은 21~32%, 헤미셀룰로스는 15~23% 포함되어 있으며, 수분함량이 약 7~12% 정도인 것으로 알려져 있다[13]. 대나무섬유와 고분자수지를 이용하여 제조한 바이오복합재료의 물성을 향상시키기 위하여 대나무섬유를 상용화제 등으로 처리하거나[14,15], 대나무섬유 분말의 입자크기나 함량 또는 섬유길이를 변화시키며 물성 변화를 조사한 연구보고[16,17]는 있으나, 물을 이용하여 대나무섬유를 친환경적으로 처리하고 압출/사출 공정을 통하여 제조한 바이오복합재료의 물성 향상에 대한 보고는 드물다.

Poly(lactic acid) (PLA)는 생분해가 가능한 수지로서 인장특성이 우수한 편이며, 압출/사출공정이 용이하여 기존의 범용 올레핀계 고분자의 대체소재로 많은 관심을 받고 있다. 그러나 상대적으로 열변형온도가 낮고 굴곡특성과 충격강도가 떨어져 PLA 수지의 부족한 특성을 높이려는 연구가 다각도로 이루어지고 있다[18-25]. 이에 PLA에 보강섬유를 도입하여 강화시키는 방법이 가능성이나 효율성 측면에서 가장 많은 관심을 끌고 있다.

따라서, 본 연구의 목적은 바이오복합재료 제조를 위한 성형기술을 습득하고 천연섬유의 표면을 처리하

는 수단으로 친환경적인 방법을 적용하여 바이오복합재료의 특성을 향상시키기 위한 것이다. 이를 위하여 대표적인 생분해성 열가소성 수지 중 하나인 PLA를 매트릭스수지로 사용하고, 대나무섬유를 보강재로 사용하여 압출공정과 사출공정 기술에 의해 여러 가지 대나무섬유 함량을 갖는 바이오복합재료를 제조하였으며, 압출공정 전에 물을 이용하여 전처리한 대나무섬유가 바이오복합재료의 열적, 기계적 특성과 충격특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 대나무섬유는 중국에서 재배되어 공급된 대나무섬유를 (주)한양소재로부터 제공받아 사용하였다. 대나무섬유는 기계적 물성이 우수하여 현재 동남아시아, 일본, 미국 등에서 바이오복합재료 제조에 널리 쓰이고 있다. 압출공정 전에 대나무섬유를 100°C에서 24 h 이상 건조하였다. PLA는 NatureWorks사(모델명 2002D)로부터 구입하였으며, 사용 전과 후에는 실온의 밀폐 상태에서 보관하였다. NatureWorks사에서 제공한 정보에 의하면, 본 연구에 사용한 PLA의 용융온도는 155°C, 유리전이온도는 55°C, 그리고 결정화온도는 120~130°C이다. 열분해는 약 250°C에서 발생하며, 열에 의한 손상을 피하기 위하여 약 200°C 이하의 가공 온도 조건에서 사용하였다. PLA의 열변형온도가 낮은 것을 고려하여, PLA 펠렛을 45°C에서 24 h 이상 건조한 후 사용하였다. 고속혼합기인 일본 SANPLATEC사의 Wander Blade (WB-1)을 이용하여 대나무섬유를 분말 상태로 분쇄하였다. 분쇄 후 대나무섬유는 밝은 갈색을 나타내었다. 섬유크기를 균일하게 하기 위해 대나무섬유 분말을 크기가 200 μm 인 mesh screen으로 걸러낸 후 실험에 사용하였다.

2.2. 대나무섬유의 수처리

섬유의 수처리는 shaking bath를 사용하여 70°C에서 수행하였다. 대나무섬유 처리과정에서 발생할 수 있는 bath 내 수온의 상승과 대나무에 포함되어 있는 당 성분의 제거를 고려하여 70°C를 선정하였다. shaking bath의 shaking 속도 40 rpm에서 1 h 동안 처리하였다. 수처리된 대나무는 상대적으로 표면에 불순물이 없었으며, 대나무의 섬유구조에 따른 다발 형태의 작은 구멍을 관찰할 수 있었다. 수처리 전과 비교하면, 수처리 후에 대나무가 상대적으로 밝은 색을 나타내었다. 수처리 후 대나무에 잔류하는 수분을 최소화하기 위해 사용 전에 100°C에서 24 h 이상 건조하였다. Figure 1은 수처리 과정과 수처리된 대나무의 비디오헬미경

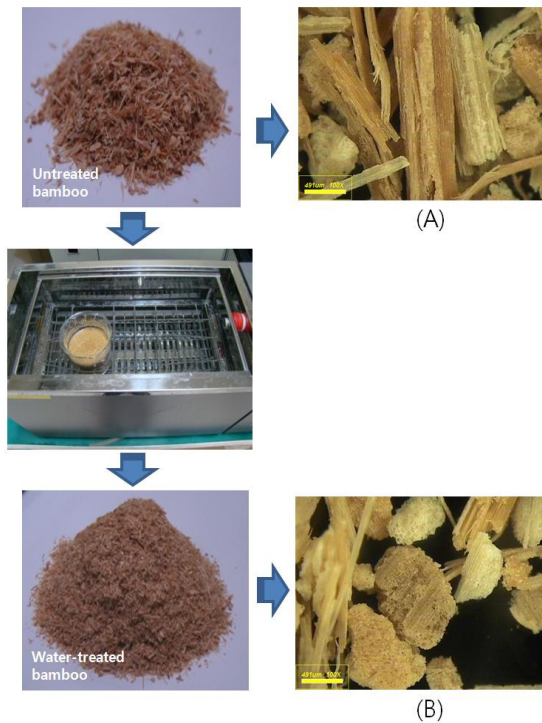


Figure 1. Water treatment of bamboo fibers using a shaking bath at 70°C for 60 min and optical microscopic images : (A) untreated, (B) water-treated ($\times 100$).

관찰 결과를 나타낸 것이다.

2.3. 대나무섬유/PLA 바이오복합재료의 제조

대나무섬유/PLA 펠릿(pellets)을 제조하기 위해 LG사 (BT-30-S2-421)에서 제작된 것으로 지름이 30 mm이며, L/D가 42인 모듈라타입(modular-type)의 치합형 동방향 회전 이축 압출기를 사용하였으며, 3개의 니딩디스크블록(kneading disk block) 스크류(screw)를 조합하여 공정을 수행하였다. 압출기 호퍼에서 펠릿 절단기까지의 총 길이는 약 7 m이며, 토출물은 공냉식 방법에 의해 냉각되었다. Figure 2는 대나무섬유와 PLA 펠릿으로부터 대나무/PLA 펠릿을 제조하는 과정과 이축압출기의 니딩디스크블록 스크류의 조합을 보여준다. 대나무섬유와 PLA의 혼합비는 중량기준으로 각각 20/80, 30/70, 40/60, 50/60이었다. 가공온도는 호퍼(hopper) 영역, 배럴(barrel) 영역, 다이(die) 영역에서 130~180°C 범위이었으며, 스크류 속도는 60 rpm, feeding 속도는 5.5 rpm 조건에서 압출량은 시간당 약 1.5 kg이었다. 공정 중 다이 부분의 압력은 70~90 kg/cm²을 유지하였다. 대나무섬유/PLA 바이오복합재료는 미리 준비된 대나무/PLA 펠릿을 사용하여 사출공정(DHC DONGSHIN HYDRAULICS사, PRO-WD 80) 방법에 의해 제조하였다. 사출온도는 180~210°C, 사출압력은 100 kg/cm²,

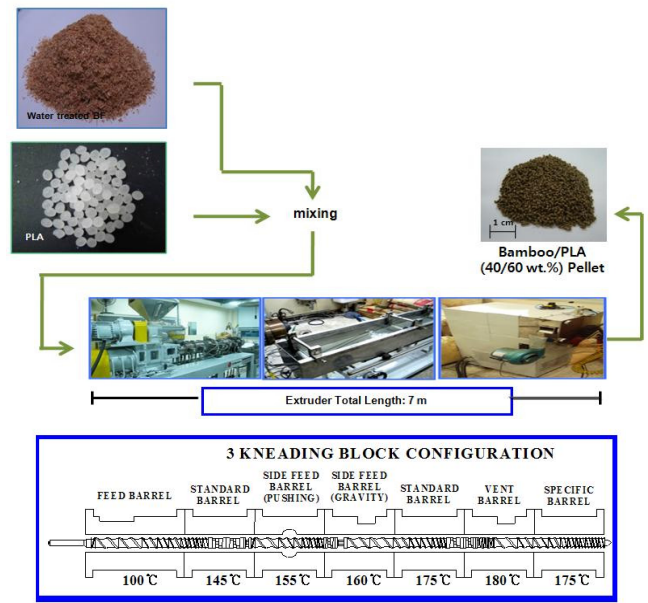


Figure 2. Extrusion processing for producing bamboo fiber/PLA pellets using a twin-screw extruder and three kneading block configurations.

사출보압은 30 kg/cm²이었다. 사출금형의 온도는 30°C로 설정하였으며, 사출시편의 냉각시간은 30 s이고, 총 공정사이클 시간은 45 s에서 수행하였다. 사출공정으로부터 얻어진 바이오복합재료는 기계적, 열적 특성 시험용 시편으로 사용하였다.

2.4. 시험 및 분석

수처리 유·무에 따라 제조된 대나무/PLA 바이오복합재료의 굴곡특성은 ASTM D 790에 의거하여 3점 굴곡시험 방법으로 만능시험기(universal testing machine : UTM, Instron 4467)를 사용하여 측정하였다. 시편의 span-to-depth ratio는 16 : 1이었다. 30 kN의 load cell을 사용하였으며, Crosshead speed는 1.3 mm/min이었다. 각 바이오복합재료당 10개의 시편에 대한 굴곡강도와 굴곡탄성률 값으로부터 평균값과 오차를 구하였다.

바이오복합재료의 인장특성은 ASTM D638M에 의거하여 만능시험기(universal testing machine: UTM, Instron 4467)를 사용하여 측정하였다. 독본(dog bone) 형태 시편의 그림간 거리는 115 mm, gage length는 50 mm, crosshead speed는 50 mm/min이었으며, 30 kN의 load cell이 사용되었다. 각 바이오복합재료의 인장강도와 인장탄성률은 10개의 시편으로부터 측정된 결과로부터 평균값과 오차를 구하였다.

대나무섬유에 대한 열안정성은 열중량분석기(thermogravimetric analyzer: TGA, Q500 TA Instruments)를 사용하여 질소분위기 하에서 측정하였다. 승온속도는

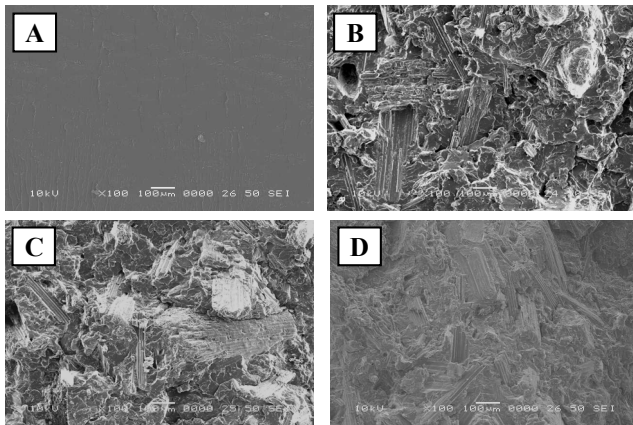


Figure 3. SEM micrographs of the fracture surfaces of (A) neat PLA and (B-D) bamboo fiber/PLA biocomposites with different bamboo fiber contents : (B) 30 wt%, (C) 40 wt%, and (D) 50 wt%.

분당 20°C이었다. 바이오복합재료의 열변형온도(heat deflection temperature: HDT)는 ASTM D648에 의거하여 열변형온도측정기(Tinius Olsen, Model 603)를 사용하여 측정하였다. 각 시편을 실리콘 오일 bath에 침지시킨 후 시편의 크기에 따라 하중을 가한 다음 오일 온도가 상승됨에 따라 시편의 변형이 일어날 때, 규정에 의거하여 시편에서 정해진 길이의 변형이 일어나는 온도를 측정하였다. 사용된 하중은 0.455 MPa, 승온속도는 분당 2°C, 변형거리는 0.254 mm, 초기 오일 침지시간(soaking time)은 5 min이었다. 시편크기는 길이 127 mm, 너비 12.7 mm, 두께 3.2 mm이었다. 각 시편 당 3개의 시편을 측정하여 평균값으로부터 열변형온도를 구하였다.

바이오복합재료의 충격강도는 ASTM D256에 의거하여 pendulum 형태의 아이조드(Izod) 타입 충격시험기(Tinius Olsen, Model 892)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 충격시험에 앞서 ASTM D256에 의거하여 시편에 2.4 mm 깊이의 'V' 노치를 노치커터(notch cutter)를 이용하여 만들었다. 시편의 크기는 길이 63.5 mm, 너비 10.2 mm, 그리고 두께 3.2 mm이었다. 각 바이오복합재료당 10회의 시험값으로부터 충격강도의 평균값과 오차를 얻었다.

바이오복합재료를 구성하고 있는 PLA 매트릭스와 대나무섬유 사이의 계면 상태를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : SEM, JEOL, JSM 6380)을 사용하였다. 각 바이오복합재료를 충격시험기로 파단한 것을 파단면 관찰에 직접 이용하였다. 시편 표면에 전도성을 부여하기 위하여 스퍼터링(sputtering) 방법을 사용하여 백금(Pt)으로 120 s 동안 코팅하였다. 전자빔의 전압은 10 kV로 고정하였으며

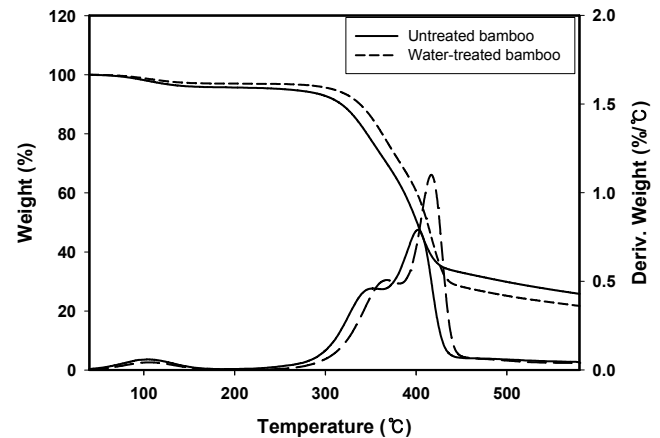


Figure 4. TGA and DTG curves of untreated and water-treated bamboo fibers.

이미지 관찰은 secondary electron image (SEI) 모드를 적용하였다.

3. 결과 및 토의

Figure 3은 순수한 PLA와 수처리 하지 않은 대나무섬유/PLA 바이오복합재료의 파단면을 함량에 따라 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 섬유로 보강되지 않은 PLA는 표면이 매끄러운 상태이며, 열가소성 수지임에도 불구하고 통상적으로 열경화성 수지에서 주로 관찰할 수 있는 brittle한 파단양상을 보여주었다. 파단면을 통해 대나무섬유 함량이 증가할수록 매트릭스에 점점 많은 섬유가 존재하고 있음이 관찰되었고 파단면도 더욱 거칠게 나타났다. 이는 PLA 매트릭스에 대나무섬유의 도입이 바이오복합재료의 파단저항성, 즉 외부 하중에 의한 충격에 대한 저항성의 향상에 기여할 수 있음을 제시하고 있다.

Figure 4는 수처리공정 전과 후의 대나무섬유에 대하여 측정한 TGA와 DTG 곡선을 보여준다. 다른 셀룰로스계 천연섬유에서 유사하게 나타난 바와 같이, 두 곡선 모두에서 100°C 부근에서 발생하는 섬유 자체에 포함되어 있는 물분자의 손실로 인한 초기 중량 감소가 나타났다. 수처리한 대나무섬유가 처리하지 않은 것보다 전반적으로 높은 열안정성을 보여주었으며, DTG (derivative thermogravimetry) 곡선에서 보여주듯이, 중량감소는 290~330°C와 340~360°C 두 온도영역에서 단계적으로 발생하였으며, 수처리한 섬유의 DTG 피크온도도 더 높게 났다. 이는 수처리가 대나무섬유에 존재하고 있는 헤미셀룰로스, 리그닌, 당분의 일부가 제거되면서 남아있는 셀룰로스가 상대적으로 많이 존재하였기 때문인 것으로 여겨진다[13].

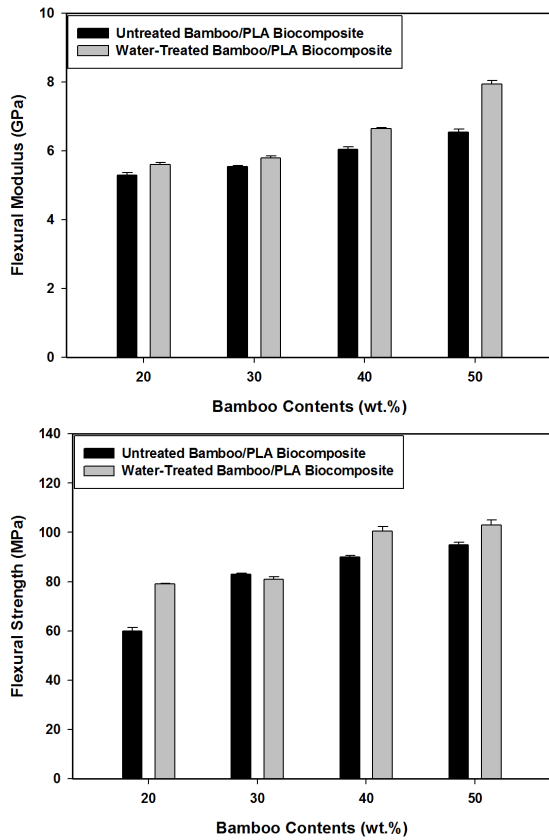


Figure 5. Flexural modulus and strength of bamboo fiber/PLA biocomposites with untreated and water-treated bamboo fibers.

Figure 5는 수처리 유·무에 따른 대나무섬유/PLA 바이오복합재료의 굴곡특성을 나타낸 것이다. 굴곡탄성률과 굴곡강도는 수처리에 관계없이 대나무섬유 함량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 보여주었다. 30 wt%의 동일 섬유함량에서는 거의 유사한 물성 값을 보여주었으나, 전반적으로 수처리된 것이 처리되지 않은 것보다 더 높은 값을 나타내었다. 이는 수처리를 통해 대나무섬유의 표면에 존재하는 불순물, 왁스 성분과 같은 weak boundary layer가 제거되고, 섬유표면의 거칠기가 증가되었고, 이로 인하여 섬유표면과 PLA 매트릭스 사이의 계면결합력이 증대되었기 때문인 것으로 판단된다. 굴곡탄성률과 굴곡강도의 향상은 굴곡하중이 시편의 두께방향으로 가해지며, 두께방향의 PLA 매트릭스 내에 존재하고 있는 대나무섬유가 외부 굴곡하중에 어느 정도 견디려 하는 성질 때문인 것으로 여겨진다. 즉, 3점 굴곡시험은 시편 중앙에 가해지는 압축하중과 시편 하부를 받치고 있는 두 지점에서 시편 길이 방향으로 작용하는 인장하중의 조합에 의해서 복합재료의 변형을 야기시킨다. 이때 시편의 두께 방향에 존재하는 고분자매트릭스와

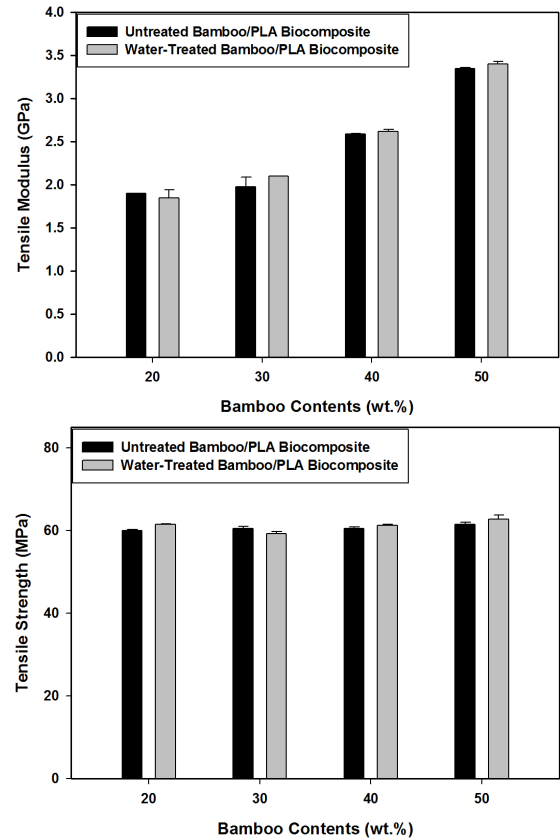


Figure 6. Tensile modulus and strength of bamboo fiber/PLA biocomposites with untreated and water-treated bamboo fibers.

섬유가 굴곡하중에 버티게 하는데 중요한 역할을 한다. 따라서, 굴곡하중에 대한 저항력은 대나무섬유 함량이 증가함에 따라 그리고 섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력이 증가할수록 증가한다고 설명할 수 있다.

Islam *et al.*[26]과 Huda *et al.*[5]의 연구에 의하면, 양마(kenaf)와 대마(hemp)에 알칼리용액과 실란용액을 사용하여 각각 전처리 경우, 양마와 대마 섬유로 보강된 바이오복합재료의 굴곡강도를 증가시키는 것으로 보고되었다. 또한 Cho *et al.*[27]의 연구에서는 헤네켄(henequen)과 같은 식물성 천연섬유에 행한 수처리 공정이 바이오복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률을 증가시킨다는 보고하였고, 이는 본 연구에서 제시하고 있는 결과와 일치한다.

Figure 6은 바이오복합재료의 인장특성을 나타낸 것이다. 인장탄성률은 굴곡탄성률과 비슷하게 대나무섬유 함량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하였다. 처리하지 않은 대나무섬유를 이용한 경우에는 섬유함량이 20 wt%에서 50 wt%로 증가함에 따라 각각 1.78 GPa, 1.85, 2.59 GPa 그리고 2.83 GPa 값을 나타내었다. 물을 이용하여 처리된 대나무섬유를 이용한 경우

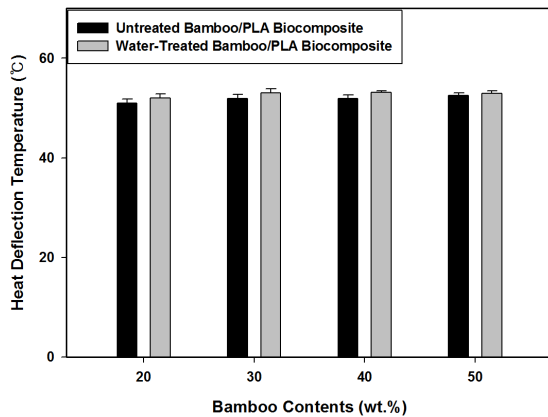


Figure 7. Heat deflection temperature of bamboo fiber/PLA biocomposites with untreated and water-treated bamboo fibers.

에는 섬유함량이 20 wt%에서 50 wt%로 증가함에 따라 각각 1.74, 1.98, 2.67 GPa 그리고 2.88 GPa 값을 나타내었다. 수처리된 대나무섬유를 포함하는 바이오복합재료의 인장탄성률이 동일 함량에서 처리하지 않은 대나무섬유를 이용한 경우보다 다소 높은 결과를 보여주었다. 인장강도의 경우 섬유 함량이 증가함에 따라 다소 높게 나타났으나, 수처리에는 크게 영향이 없는 경향을 보여주었다. 이는 바이오복합재료 제조에 사용된 대나무섬유가 분말형태로 섬유의 종횡비(aspect ratio)가 크지 않더라도 매트릭스 내에 섬유상으로 존재하고 있어 바이오복합재료의 인장탄성률의 향상에는 대나무섬유 함량이 크게 기여하나, 인장강도에는 미미한 영향을 주었기 때문인 것으로 해석된다. 수처리가 대나무섬유의 표면 변화에는 영향을 주었으나, 바이오복합재료의 인장강도를 크게 향상시킬 정도로 영향을 미치지 않는 것으로 여겨진다.

Figure 7은 바이오복합재료의 열변형온도의 변화를 보여준다. 처리하지 않은 대나무섬유를 사용한 바이오복합재료는 함량이 20 wt%에서 50 wt%로 증가함에 따라 열변형온도가 다소 향상되었으며, 수처리된 대나무섬유를 사용한 경우에는 섬유 함량이 증가함에 따라 51°C에서 54°C로 약 3°C 가량 증가하였다. 본 연구에 사용한 보강섬유가 전혀 함유되지 않은 순수한 PLA의 열변형온도가 약 49°C 정도임을 감안할 때, 대나무섬유의 도입이 수지의 열변형온도를 약 5°C 정도 향상시키는 것으로 조사되었다. 이 결과는 앞서 보고 [6]된 섬유길이가 보다 긴 식물성 천연섬유를 사용하여 제조한 바이오복합재료의 열변형온도의 상승 정도보다 낮게 나타났다. 본 연구에 사용된 대나무섬유는 길이가 200 μm 이하로 매우 짧아 상대적으로 열변형온도가 두드러지게 증가하지 않은 것이라 판단된다. 이러한 결과로부터 천연섬유의 길이가 바이오복합재

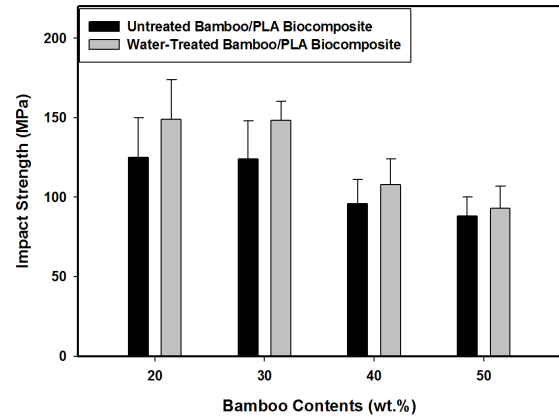


Figure 8. Izod impact strength of bamboo fiber/PLA biocomposites with untreated and water-treated bamboo fibers.

료의 열변형온도의 변화에 중요한 영향을 미친다는 것을 제시하여 준다. 또한, Huda *et al.*[5]의 연구에 의하면, 양파 천연섬유에 알칼리처리와 실란처리를 함께 하여 바이오복합재료를 제조하고 그들의 열변형온도를 측정된 결과, 섬유길이 변화에 의한 효과가 섬유 전처리에 의한 효과에 비해 열변형온도에 더 영향을 주며, 바이오복합재료의 열변형온도는 전처리 효과에 의해 다소 상승된다고 보고하고 있다.

Figure 8은 대나무섬유/PLA 바이오복합재료의 충격강도를 보여주는 결과이다. 바이오복합재료의 충격강도는 수처리를 하지 않은 대나무섬유의 경우에 20 wt%에서 124 J/m로 가장 높은 충격강도를 나타내었으며, 30 wt%에서 123 J/m, 40 wt%에서 98 J/m 그리고 85 J/m로 섬유함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 수처리를 한 경우에도 비슷한 충격강도 변화 경향을 보여주었으나, 그 값은 처리하지 않은 경우보다 8~20% 가량 높게 나타났다. 순수한 PLA의 아이조드 충격강도가 약 93 J/m임을 감안할 때, 충격강도가 낮은 PLA에 대나무섬유의 도입이 바이오복합재료의 아이조드 충격강도를 크게 향상시키는 것으로 조사되었다. 대나무섬유 함량이 30 wt% 이하일 때, 충격강도가 크게 증가하는 것은 분말형태의 천연섬유가 brittle한 PLA 수지에 도입되면서 외부 하중에 대한 보강(reinforcement) 역할을 하고, 그 효과가 20~30 wt%에서 가장 좋은 것으로 여겨진다. 반면, 대나무섬유가 40 wt% 이상에서는 감소된 충격강도 값을 나타내었다. 이는 비교적 뻣뻣한 천연섬유의 함량이 낮을 때에는 보강 역할이 더 중요하게 작용하여 충격저항성을 높여주지만, 섬유 함량이 증가함에 따라 PLA 매트릭스 내에 분산되어 있는 대나무섬유의 domain이 커지면서 섬유에 의한 보강효과보다 뻣뻣한 대나무섬유의 함량이 크게 증가함에 따른 취성(brittleness) 효과 때문에 바이오복합재료의 충격강도가 저하되었을 것으로

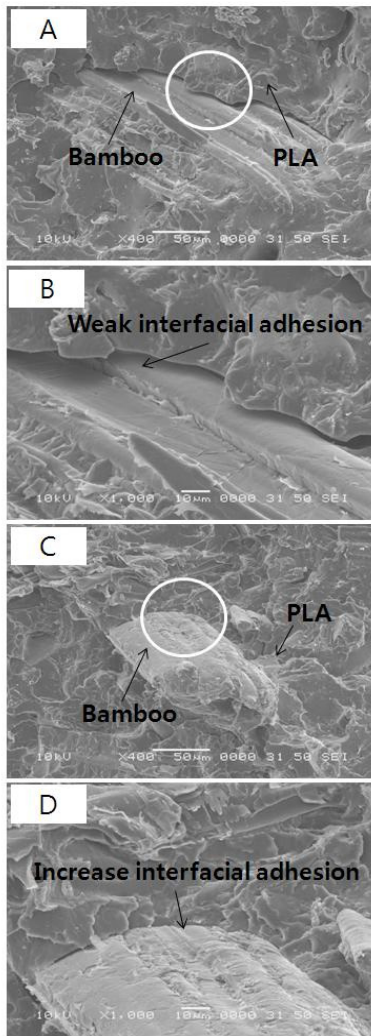


Figure 9. Fractures surfaces of bamboo fiber/PLA bio-composites: untreated (A) $\times 400$, (B) $\times 1000$; water-treated (C) $\times 400$, (D) $\times 1000$.

여겨진다. 수처리된 대나무섬유를 사용하였을 경우에는 수처리에 의해 PLA 매트릭스와 대나무섬유 사이의 계면결합력이 크게 증가되어 충격강도 값이 증대되었을 것으로 판단된다. 수처리에 의한 PLA 매트릭스와 대나무섬유 사이의 계면결합력의 향상은 앞서 보여준 대나무섬유의 함량 증가에 따른 바이오복합재료의 기계적 특성의 향상, 특히 섬유강화 고분자복합재료에서 보강섬유와 매트릭스 사이의 결합력에 더 의존하는 굴곡특성 향상에도 중요하게 기여하였을 것으로 판단된다.

Figure 9는 수처리 유·무에 따른 바이오복합재료에 대하여 충격시험을 거친 시편의 파단면을 관찰한 사진이다. 처리를 하지 않은 대나무/PLA 바이오복합재료는 원으로 표시된 부분에서 보는 바와 같이, 대나무

섬유와 PLA 매트릭스 사이에 미세 틈(gap)이 있음을 볼 수 있다. 이는 대나무섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력이 좋지 않다는 것을 의미한다. 반면, 수처리된 대나무섬유를 사용한 경우에는 섬유와 매트릭스 사이에 틈이 거의 보이지 않으면서 계면결합 상태가 개선되었음을 알 수 있다. 이러한 SEM 결과는 앞서 언급한 인장특성, 굴곡특성, 충격특성에 대한 결과를 정성적으로 잘 뒷받침해 준다.

4. 결 론

천연섬유와 고분자매트릭스 사이의 계면결합력의 향상을 위해 환경친화적이며, 작업친화적인 방법인 수처리 공정으로 대나무섬유를 전처리하여 대나무섬유/PLA 바이오복합재료를 압출공정과 사출공정을 통해 제조하고, 그들의 기계적, 열적, 충격 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 대나무섬유를 물로 처리함으로써 섬유의 열안정성이 높아지며, 바이오복합재료의 굴곡특성, 인장탄성률 충격강도 및 열변형온도가 증가한 반면, 바이오복합재료의 인장강도는 수처리에 크게 영향을 받지 않았다. 처리하지 않은 경우와 비교할 때, 기계적 특성과 충격강도의 증가는 대나무섬유의 수처리에 의해 바이오복합재료를 구성하고 있는 대나무섬유와 PLA 매트릭스 사이의 계면결합력의 향상에 기인한다. 대나무섬유를 중량기준으로 30% 이상 사용할 경우에는 뾰뻑한 대나무섬유의 취성 때문에 오히려 바이오복합재료의 충격강도는 감소하는 경향을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. A. K. Mohanty, L. T. Drzal, D. Hokens, and M. Misra, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **85**, 594 (2001).
2. E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay, and C. Baley, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 462 (2007).
3. P. Wambua, J. Ivens, and I. Verpoest, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1259 (2003).
4. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 460 (2002).
5. M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 424 (2008).
6. D. Cho, H.-J. Kim, and L. T. Drzal, "Polymer Composites Volume 3: Biocomposites", S. Thomas, K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda, M. S. Sreekala, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim (2013).

7. J. M. Seo, D. Cho, W. H. Park, S. O. Han, T. W. Hwang, C. H. Choi, and S. J. Jung, *J. Biobased Mater. Bioener.*, **1**, 331 (2007).
8. H. S. Lee, D. Cho, and S. O. Han, *Macromol. Res.*, **16**, 411 (2008).
9. S. G. Ji, W. H. Park, D. Cho, and B. C. Lee, *Macromol. Res.*, **18**, 919 (2010).
10. S. G. Ji, J. H. Hwang, D. Cho, and H.-J. Kim, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **27**, 1359 (2013).
11. R. Tokoro, F. G. Shin, and M. W. Yipp, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3483 (1989).
12. S. Jain and R. Kumar, *J. Mater. Sci.*, **27**, 4598 (1992).
13. F. T. Wallenberger and N. E. Weston, "Natural Fibers, Plastics and Composites", Kluwer Academic Publishers (2004).
14. S. Lee and S. Wang, *Composite: Part A*, **37**, 80 (2006).
15. J. Gassan and A. Bledzki, *Polym. Compos.*, **20**, 62 (1999).
16. S. Lee, B. Lee, H. Kim, S. Kim, and Y. G. Eom, *Mokchae Konghak*, **37**, 310 (2009).
17. M. M. Thwe and K. Liao, *Composites: Part A*, **33**, 43 (2002).
18. D. Wu, Y. Zhang, M. Zhang, and W. Zhou, *Euro. Polym. J.*, **44**, 2171 (2008).
19. N. Nagasawa, A. Kaneda, S. Kanazawa, T. Yagi, H. Mitome, F. Yoshii, and M. Tamada, *Nuclear Instru. Meth. Phys. Res. B*, **236**, 611 (2005).
20. T. Yu, J. Ren, S. Li, and Y. Li, *Composites: Part A*, **41**, 499 (2010).
21. A. K. Bledzki, A. Jaszkievicz, and D. Scherzer, *Composites: Part A*, **40**, 404 (2009).
22. K. Oksman, M. Skrifvars, and J.-F. Selin, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1317 (2003).
23. B. Bax and J. Mussig, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1601 (2008).
24. Y. Woo and D. Cho, *Adv. Compos. Mater.*, **22**, 451 (2013).
25. H.-J. Kwon, J. Sunthornvarabhas, J.-W. Park, J.-H. Lee, H.-J. Kim, K. Piyachomkwan, K. Sriroth, and D. Cho, *Composites: Part B*, **56**, 232 (2014).
26. M. S. Islam, K. L. Pickering, and N. J. Foreman, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 59 (2010).
27. D. Cho, J. M. Seo, H. S. Lee, C. W. Cho, S. O. Han, and W. H. Park, *Adv. Compos. Mater.*, **16**, 299 (2007).