

벼짚/재활용폴리에틸렌 복합재료의 굴곡특성 및 충격강도에 미치는 벼짚의 알칼리처리 방법 및 농도의 영향

이기영 · 조동환[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2019년 08월 08 접수, 2019년 09월 02일 수정, 2019년 09월 03일 채택)

Effect of Alkali Treatment Method and Concentration of Rice Straw on the Flexural Properties and Impact Strength of Rice Straw/Recycled Polyethylene Composites

Ki Young Lee and Donghwan Cho[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi, Gyeongbuk, 39177, Korea

(Received August 08, 2019; Revised September 02, 2019; Accepted September 03, 2019)

요약: 본 연구에서는 벼짚/재활용폴리에틸렌 복합재료의 굴곡특성과 충격강도에 미치는 벼짚의 알칼리처리 영향을 조사하였다. 알칼리처리는 여러 가지 수산화나트륨(NaOH) 농도에서 두 가지 다른 방법으로 수행되었다. 한 가지는 정적인 soaking 방법이고, 다른 하나는 동적인 shaking 방법이다. 복합재료는 이축압출공정으로 제조된 벼짚/재활용폴리에틸렌 펠렛을 사용하여 압축성형기술로 제조하였다. 결과는 알칼리처리 방법과 농도에 크게 의존하였다. Shaking 방법의 경우 1 wt%의 낮은 NaOH 농도에서 가장 우수한 특성이 나타났다. 이러한 결과는 복합재료의 섬유-매트릭스 계면결합 현상에 의해 정성적으로 뒷받침되었다. 상기 가장 높은 물성을 갖는 두 경우 사이의 물성은 상호 비견할 만한 수준이었다. 본 연구는 10 wt% 또는 그 이상의 높은 농도의 NaOH를 사용하기보다 1wt%의 낮은 농도가 복합재료의 굴곡 및 충격 특성 향상을 위한 천연섬유의 알칼리처리에 적용될 수 있음을 제시하고 있다. 알칼리처리가 환경에 미치는 우려를 고려할 때, shaking 방법의 사용이 바람직할 수 있다.

Abstract: In the present study, the effect of alkali treatment of rice straw on the flexural properties and impact strength of rice straw/recycled polyethylene composite was investigated. Alkali treatments were performed by means of two different methods at various sodium hydroxide (NaOH) concentrations. One is static soaking method and the other is dynamic shaking method. The composites were made by compression molding technique using rice straw/recycled polyethylene pellets produced by twin-screw extrusion process. The result strongly depends on the alkali treatment method and concentration. The shaking method done with a low concentration of 1 wt% NaOH exhibits the highest flexural and impact properties whereas the soaking method done with a high concentration of 10 wt% NaOH exhibits the highest properties, being supported qualitatively by the fiber-matrix interfacial bonding of the composites. The properties between the two highest property cases above-described are comparable each other. The study suggests that such a low concentration of 1 wt% NaOH may be used for alkali treatment of natural fibers to improve the flexural and impact properties of resulting composites, rather than using high concentrations of NaOH, 10 wt% or higher. Considering of environmental concerns of alkali treatment, the shaking method is preferable to use.

Keywords: rice straw, recycled polyethylene, composite, alkali treatment, processing, properties

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

1. 서론

점점 고갈되어가고 있는 화석연료를 바탕으로 하는 소재 공급원을 천연소재 및 농작물 자원을 바탕으로 하는 환경친화적 소재에 대한 관심이 더욱 높아지고 있다. 특히, 현재 선진국의 자동차용 부품소재 및 건축용 내장재 분야에서 환경친화성 복합재료 분야에 대한 투자와 함께 연구개발에 많은 노력을 기울이고 있다 [1-5]. 천연섬유를 보강재로 활용하는 친환경 복합재료는 기존의 유리섬유강화 복합재료가 사용되어 왔던 부품소재를 대체할 수 있는 잠재성이 있을 뿐 아니라, 소재 경량화, 연비절감 등 효과를 기대할 수 있을 것으로 예상된다[6-8].

천연섬유 보강재로는 양마(kenaf), 황마(jute), 아마(flax), 대나무(bamboo), 헤네켄(henequen) 등과 같은 식물성 천연섬유가 널리 사용되고 있으나[9-11], 볏짚 자원의 풍부함, 지속성, 생산성, 가격 등[12]을 고려할 때 친환경 천연섬유 보강재로서 잠재력이 있다고 판단된다. 볏짚의 화학조성은 셀룰로스가 약 48~59%, 리그닌 14~18%, 회분(ash) 15~20% 그리고 기타 성분이 12~14% 정도로 셀룰로스나 리그닌의 함량이 다른 천연섬유에 비해 높은 편이다[13,14]. 그동안 왕겨(rice husk)를 활용한 복합재료에 대한 보고는 있어 왔으나[15,16], 볏짚을 복합재료의 보강재로 사용된 예는 드물다. Groz-danov et al.은 볏짚과 개질된 폴리프로필렌을 이용하여 볏짚의 함량에 따라 압출공정과 압축공정을 이용하여 복합재료를 제조하고, 볏짚함량이 높아짐에 따라 인장탄성률이 증가한다고 보고한 바 있다[17].

재활용(recycling)된 고분자수지는 원수지(virgin resin)보다 물성이 낮으므로, 재활용수지의 물성을 향상시키기 위해 종종 천연섬유와 같은 보강재로 플라스틱을 강화하였다[18,19]. 또한 천연섬유로 강화된 복합재료의 기계적 특성을 더욱 향상시키기 위해 섬유-매트릭스 사이의 계면결합력을 증가시키려는 많은 연구가 있어 왔다[20-22].

천연섬유를 이용한 복합재료의 특성을 향상시키는 데 있어 천연섬유의 표면처리는 매우 중요하다. 그 이유는 친수성의 천연섬유와 소수성의 고분자매트릭스 간의 계면결합력이 약하여 복합재료의 기계적 특성이 낮기 때문이다. 그동안 천연섬유를 활용한 많은 복합재료에서 천연섬유의 표면처리에 대한 많은 연구보고가 있었다[20]. 그 중 천연섬유에 수산화나트륨(NaOH)을 이용한 알칼리처리에 대한 결과는 종종 보고되어 왔다[23,24]. 알칼리처리(alkali treatment 또는 alkalinization)는 머서화(mercerization)라고도 불린다. 머서화란 진한 NaOH 용액에 면직물을 일정시간 침지시킨 후 장력을 주어 광택과 염료의 침투를 좋게 하고, 강도를

증가시키며 직물의 안정성을 좋게 하는 방법이다. 이러한 알칼리처리에 대한 보고는 많으나, 천연섬유에 알칼리처리를 하였을 때 정적인 방법과 동적인 방법에 의한 영향에 대한 결과는 보고된 바가 없다.

따라서, 본 연구에서는 자연환경에서 완전히 생분해가 가능한 셀룰로스계 천연섬유인 볏짚(rice straw)을 보강재로 사용하고 재활용폴리에틸렌 매트릭스로 구성된 볏짚/재활용폴리에틸렌 복합재료를 압출공정과 압축성형공정을 통하여 제조하고, 그들의 굴곡특성, 충격강도, 파단면을 관찰하여 섬유-매트릭스 계면 상태를 조사하였다. 이때 볏짚의 알칼리처리에 정적인 soaking 방법과 동적인 shaking 방법을 각각 적용하여 복합재료의 특성에 미치는 알칼리처리 방법과 농도의 영향을 조사하였다.

2. 본론

2.1. 재료

본 연구에 사용된 볏짚은 우리나라에서 생산된 것으로서 광덕산업으로부터 구입하였다. 볏짚은 환류오븐에서 충분히 건조되었으며, 섬유분쇄기(만평분쇄기, model: KM105HK1)를 이용하여 볏짚의 평균길이가 약 5 mm가 되도록 분쇄하여 사용하였다.

복합재료의 매트릭스수지로 사용된 재활용폴리에틸렌(recycled polyethylene)은 한국자원공사(ENVICO, Korea)에서 공급받은 것으로 약 80%의 고밀도폴리에틸렌(high density polyethylene)과 약 20%의 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene)으로 이루어져 있다. 재활용폴리에틸렌의 비중은 0.943이고 용융흐름지수(melt flow index: MFI)는 0.29이다. 국내에서 사용되고 있는 상당량의 폴리에틸렌 필름은 용도폐기 후 농경지에 방치될 경우, 농업 생산성이 저하되고 토양을 오염시켜 농업환경을 저해하는 문제가 야기되고 있다. 본 연구에 사용한 재활용폴리에틸렌은 폐기된 필름으로부터 일련의 리사이클화 공정을 거쳐 펠렛 형태로 제조된 것이다.

2.2. 볏짚의 알칼리처리

Fig. 1은 볏짚의 절단, 분쇄 그리고 알칼리처리에 대한 일련의 공정을 보여준다. 볏짚은 알칼리처리 전에 세척한 후 건조하였다. 알칼리처리는 여러 가지 알칼리용액의 농도에 따라 반복하여 수행하였다. 볏짚을 먼저 증류수로 세척한 후, 각각 1, 3, 5, 10 wt%의 알칼리용액을 사용하여 볏짚을 처리하였다. 알칼리처리 농도는 이전에 보고된 논문결과를 반영하여 결정하였다 [12,13,23,24]. 알칼리용액은 NaOH를 증류수에 용해시켜 준비하였고, 준비된 용액에 볏짚을 상온에서 1시간

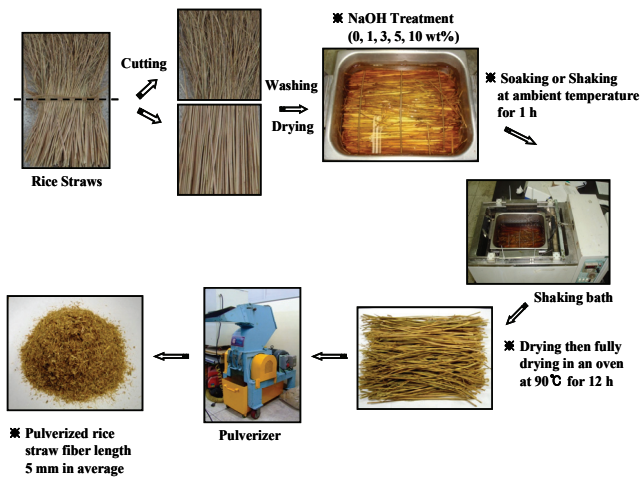


Figure 1. Cutting, washing, alkalinization and chopping processes of rice straw.

동안 침지시키는 정적인 soaking 방법과 shaking bath를 이용하여 1시간 동안 일정하게 흔들어주는 동적인 shaking 방법으로 구분하여 수행하였다. 동적인 방법은 정적인 방법에 비해 볏짚을 좌우로 흔들어 주기 때문에 알칼리처리에 더 많은 운동 효과를 줄 수 있을 것이라 판단하였다. 이하 정적인 방법은 soaking 방법으로 표기하고, 동적인 방법은 shaking 방법으로 표기하였다. 각각의 방법으로 볏짚을 처리하고 pH 7이 될 때까지 증류수를 이용하여 씻은 다음, 볏짚을 90°C 오븐에서 12시간 동안 충분히 건조하였다. 압출공정 시 수지 내에 볏짚의 분포가 잘 이루어질 수 있도록 분쇄기를 이용하여 볏짚의 평균길이가 5 mm가 되도록 분쇄하였다. 알칼리처리 후에 볏짚의 색상이 다소 연한 노란색으로 변하였고, NaOH 농도가 높을수록 점차적으로 짙은 노란색으로 변화됨을 육안으로도 관찰할 수 있었다.

2.3. 복합재료 성형

복합재료는 열가소성 플라스틱 성형공정에 가장 널리 사용되는 압출공정을 도입하여 제조하였다. 본 실험에 사용된 압출기는 LG사(BT-30-S2-421)에서 제작된 것으로 각 스크류 지름이 30 mm이며, L/D가 42인 모듈라 타입의 치합형 동방향 회전 이축 압출기를 사용하였다. 압출기의 스크류 조합은 압출기 내에서의 용융과 혼합거동, 배합물의 물성을 최대화하기 위하여 3개의 니딩디스크블록 스크류 조합을 사용하였다. 각 구간에서의 니딩디스크블록들은 매트릭스로 사용된 재활용폴리에틸렌의 용융과 수지와 섬유의 분포를 좋게 하기 위해 여러 조건에서의 선행실험을 통하여 최적화하였다. 분쇄된 볏짚과 재활용폴리에틸렌 펠릿을 약 10분 동안 tumbling 방법으로 혼합한 후, 호퍼(hopper)를 통하여 압

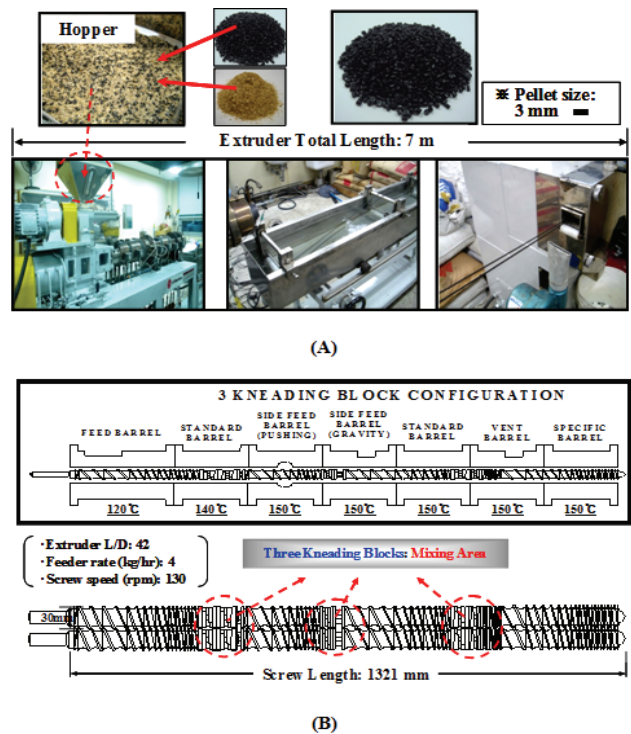


Figure 2. (A) Twin-screw extrusion process for producing rice straw/recycled polyethylene pellets and (B) the screw configuration and the processing conditions.

출기 내부로 직접 투입하는 방법으로 재료를 feeding하였다. 복합재료의 볏짚함량은 30 wt%로 고정하였다. Fig. 2는 일련의 압출성형 공정, 스크류 조합 그리고 배럴(barrel)내 구간별 온도조건을 보여준다. 사용된 압출공정의 온도분포는 120~150°C였고, 스크류 회전속도는 130 rpm이었다. 제조된 볏짚/재활용폴리에틸렌 펠릿은 60°C에서 12시간 동안 오븐에서 충분히 건조한 후 사용하였다. 볏짚/재활용폴리에틸렌 복합재료는 압축성형공정 방법으로 제조하였다. 먼저 150 mm × 100 mm 크기의 금형에 건조된 펠릿을 넣고, 금형 뚜껑을 닫고 금형을 hot-press에 올려놓는다. 금형이 성형온도까지 가열되는 동안 주위와의 온도차에 의한 온도구배가 발생하지 않도록 내열 세라믹솜으로 금형 주위를 감싸 설정된 성형온도가 잘 유지될 수 있도록 하였다. 170°C에서 50분 동안 유지시킨 후, 10분 동안 약 6.9 MPa (1000 psi)의 압력을 가하면서 압축성형공정을 수행하였다. 성형공정 동안 금형 안에 볏짚과 함께 존재하고 있는 재활용폴리에틸렌 펠릿은 충분히 용융되었으며, 가해진 압력은 금형이 상온으로 냉각될 때까지 계속 유지하였다. 이후 전원을 끈 상태에서 금형을 상온까지 자연 냉각시키고 금형 뚜껑을 열고 최종적으로 150 mm × 100 mm × 5 mm 크기의 볏짚/재활용폴리에틸렌 복합재료를 얻었다. 이때 금형에 있는 복합재료에 충격

이 가하지 않도록 고무망치를 이용하여 성형체를 금형으로부터 탈형(demolding)하였다.

2.4. 특성 분석

재활용폴리에틸렌의 온도에 따른 열량변화는 NETZSCH사의 시차주사열량계(differential scanning calorimeter: DSC 200)를 사용하여 질소분위기 하에서 측정하였다. 승온속도와 냉각속도는 각각 10°C/min였다. 재활용폴리에틸렌과 볏짚의 열안정성은 TA Instruments사의 열중량분석기(thermogravimetric analyzer: TGA Q500)를 사용하여 질소분위기 하에서 조사하였다. 승온속도는 20°C/min였으며, 측정시료의 무게는 약 20 mg이었다. 중량감소가 발생하는 온도를 정확하게 조사하기 위하여 DTG(derivative thermogravimetry) 분석결과도 함께 얻었다.

볏짚/재활용폴리에틸렌 복합재료의 굴곡특성은 ASTM D790에 의거하여 3점 굴곡시험법을 사용하여 측정하였다. 시험은 만능시험기(universal testing machine: UTM, Instron 4467)를 사용하여 수행하였다. Span-to-depth 비율은 16이었으며, 30 kN의 load cell을 사용하였다. Crosshead speed는 0.85 mm/min였다. 각 복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률의 평균값은 10개 시편의 측정값으로부터 얻었다. 시편크기는 길이 50 mm, 너비 25 mm, 두께는 2 mm였다.

볏짚/재활용폴리에틸렌 복합재료의 충격강도는 ASTM D256에 의거하여 Izod 모드의 충격시험기(Tinius Olsen, Model 892)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 노치 커터(notch cutter)를 이용하여 ASTM D256에 의거하여 시편에 약 2.5 mm 깊이의 'V' 노치를 만들었다. 각 시편에 21.6 J의 충격에너지를 610 mm 충격거리에서 3.46 m/s의 속도로 가하였다. 충격강도의 평균값은 10개 시편의 측정값으로부터 얻었다. 시편크기는 길이 62.5 mm, 너비 12.7 mm, 두께 12.7 mm였다.

알칼리처리 유무에 따른 볏짚/재활용폴리에틸렌 복합재료의 파단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope: SEM, JEOL JSM 6380)을 사용하였다. 모든 시편은 표면에 전도성을 부여하기 위해 약 3분 동안 스퍼터링(sputtering) 방법을 사용하여 백금(Pt)으로 코팅한 후 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 처리온도에 따른 볏짚의 색상과 무게 변화

Fig. 3은 상온에서의 볏짚과 100°C부터 200°C까지 열처리온도를 증가시켰을 때 볏짚에서 일어나는 색상 변화를 디지털사진을 통해 관찰한 결과를 비교하고 있다.

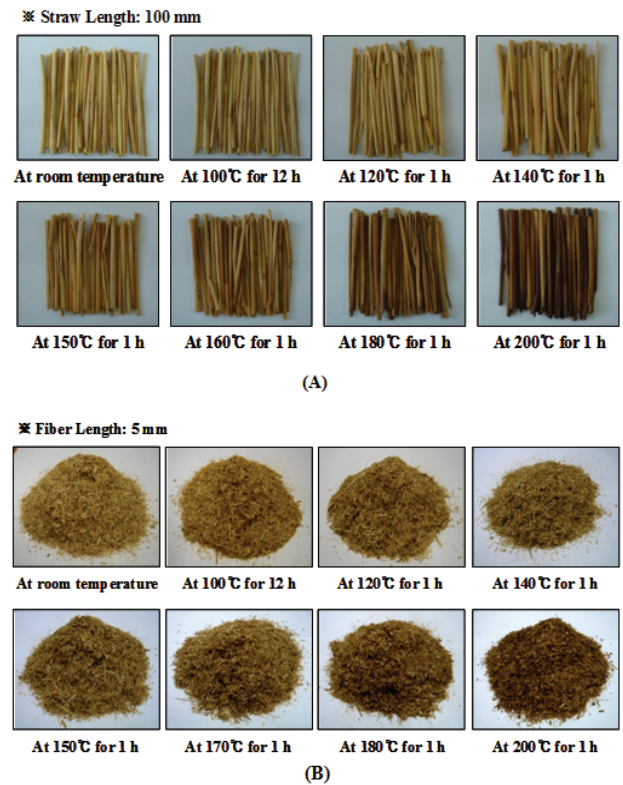


Figure 3. Digital images showing the appearance of (A) 'as-received' and (B) chopped rice straws exposed to different temperatures.

이는 압출공정 시 적용하는 배럴의 온도영역에서 볏짚이 노출되었을 때, 볏짚에서 발생할 수 있는 색상과 중량변화를 통해 볏짚 상태에 미치는 압출공정의 영향을 예측하기 위함이다. Table 1과 2는 각각 열처리온도 변화에 따른 공급받은 그대로의 볏짚과 분쇄한 볏짚의 색상 및 무게 변화를 나타낸 것이다. 각 열처리온도에서 볏짚을 1시간 동안 오븐에 넣고 1시간 경과한 후(100°C의 경우 12시간), 오븐에서 꺼내어 볏짚의 무게를 측정하였다. 공급받은 그대로의 볏짚보다 chop 형태로 분쇄된 볏짚에서 무게변화가 상대적으로 크게 발생하였다. 이는 공급받은 상태의 볏짚보다 chop 형태의 볏짚이 열처리조건에 노출되었을 때 주어진 열에 영향을 받을 수 있는 표면적이 넓어지고 볏짚 내부에 존재하고 있는 수분과 왁스 성분 등이 더 빨리 제거되었기 때문이라고 여겨진다. 실제 볏짚과 chop 형태의 볏짚 모두 180°C 이상에서 색상이 더욱 어두워지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 볏짚/재활용폴리에틸렌 펠릿 제조공정 시 적용한 압출온도(최고 150°C)와 복합재료 제조 시 적용한 압축성형온도(최고 170°C) 결정에 반영되었다.

Table 1. Color and weight changes of ‘as-received’ rice straws exposed to different temperatures

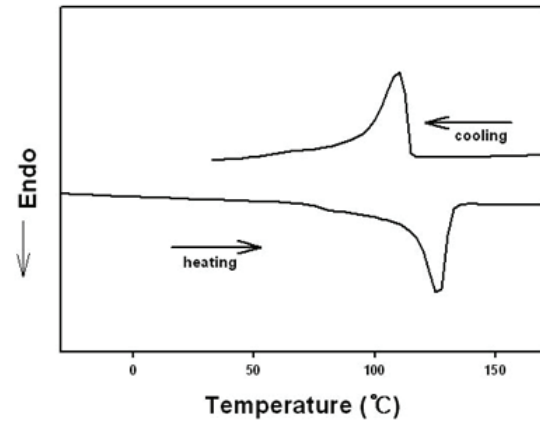
Temperature	25°C	100°C	120°C	140°C	150°C	170°C	180°C	200°C
Color	Light brown	Light brown	Light brown	Light brown	Brown	Brown	Dark brown	Dark brown
Weight Loss (%)	0 (Control)	0	0.3	1.0	2.3	3.5	8.6	11.6

Table 2. Color and weight changes of chopped rice straws exposed to different temperatures

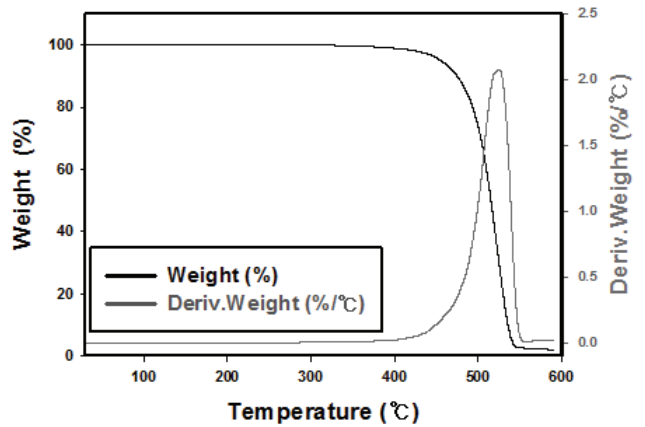
Temperature	25°C	100°C	120°C	140°C	150°C	170°C	180°C	200°C
Color	Light brown	Light brown	Light brown	Light brown	Brown	Brown	Dark brown	Dark brown
Weight Loss (%)	0 (Control)	3.7	7.8	8.7	9.3	10.2	12.0	15.5

Fig. 4A는 DSC를 사용하여 측정한 재활용폴리에틸렌에 대한 온도변화에 따른 반응열 변화를 보여준다. 본 연구에 사용된 재활용폴리에틸렌의 용융온도는 약 120~125°C 사이인 것으로 나타났으나, 용융현상은 약 100°C 이후부터 시작한 것으로 보인다. 이는 재활용폴리에틸렌이 저밀도폴리에틸렌과 고밀도폴리에틸렌이 혼합되어 있는 상태라 용융거동이 비교적 넓은 온도범위에서 나타난 것으로 해석된다. 그리고 다시 냉각하였을 때 나타나는 발열피크는 재활용폴리에틸렌의 결정화 거동 때문이며, 결정화온도(Tc)는 약 105°C인 것으로 조사되었다. Fig. 4B는 재활용폴리에틸렌 펠렛의 열안정성을 보여준다. 약 400°C까지 열적으로 안정하였으며, 그 후 중량감소가 빠르게 진행되다가, 약 520°C에서 가장 급격한 중량감소가 나타났음을 DTG 곡선으로부터 확인할 수 있다.

Fig. 5는 soaking과 shaking 방법으로 각각 알칼리 처리한 볏짚과 알칼리처리를 하지 않은 볏짚의 열안정성을 비교하고 있다. TGA 분석에는 soaking 방법의 경우 NaOH 농도가 10 wt%, shaking 방법의 경우에는 NaOH 농도가 1 wt%로 알칼리 처리된 볏짚을 사용하였다. 볏짚은 TGA 측정 전에 건조오븐에서 충분히 건조되었지만, 100°C 이전부터 시작하는 약 2~3% 가량의 초기 중량감소를 보였다. 이는 다른 셀룰로스계 천연섬유에서 관찰된 중량감소와 유사한 현상으로 천연섬유 자체에 본질적으로 함유하고 있는 약간의 물분자가 제거되면서 나타난 것으로 해석할 수 있다[18]. 알칼리처리를 하지 않은 경우 약 300°C 부근에서 볏짚이 분해될 때까지 더 이상의 중량감소는 두드러지게 발생하지 않았다. 이는 본 연구에 사용한 볏짚이 재활용폴리에틸렌과 함께 압출공정과 압축공정에 적용되는 성형온도 조건에 열적



(A)



(B)

Figure 4. DSC and TGA curves measured with rates of 10 and 20°C/min for recycled polyethylene, respectively.

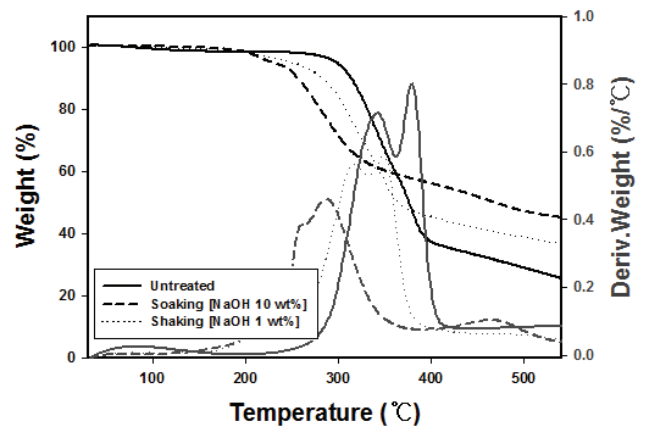


Figure 5. TGA and DTG curves measured with a rate of 20°C/min for untreated and alkali-treated rice straws.

으로 안정하다는 것을 의미한다. 그 후 약 300~400°C 영역에서 볏짚이 분해되면서 급격한 중량감소를 나타

났다. DTG 곡선으로부터 명확하게 볼 수 있는 바와 같이, 330°C와 380°C 부근에서 중량감소가 가장 빠르게 일어났다. 이는 각각 벚짚을 구성하고 있는 헤미셀룰로스(hemicellulose)와 셀룰로스(cellulose) 성분이 열에 의해 분해되면서 발생한 중량감소 때문인 것으로 판단된다[18,25,26].

Soaking 방법을 이용하여 10 wt% NaOH로 처리한 벚짚과 shaking 방법을 이용하여 1 wt% NaOH로 처리한 벚짚의 열안정성은 알칼리처리를 하지 않은 벚짚과 비교할 때 약 200~350°C 사이의 온도영역에서 뚜렷한 차이를 보여주었다. 알칼리처리한 벚짚은 처리하지 않은 것보다 상대적으로 낮은 열안정성을 나타냈다. 이는 알

칼리처리 과정에서 벚짚을 구성하고 있는 헤미셀룰로스 성분이 머서화에 의해 대부분이 제거되면서 나타난 결과이다. 알칼리처리를 하면 천연섬유의 헤미셀룰로스가 분해되고 천연섬유는 보다 많은 셀룰로스로 이루어진 구조를 형성하게 되고, 고분자수지와 결합하여 궁극적으로는 천연섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력을 증가에 기여하는 것으로 알려져 있다[12,13,23].

알칼리처리를 하지 않은 벚짚에서 중량감소가 발생한 온도와 비교할 때, shaking 방법의 경우 약 30°C, soaking 방법의 경우에는 약 80~90°C 정도의 낮은 온도에서 중량감소가 먼저 발생하였다. 아울러 soaking 방법에 사용된 10 wt%의 NaOH는 측정온도 증가에 따라 상

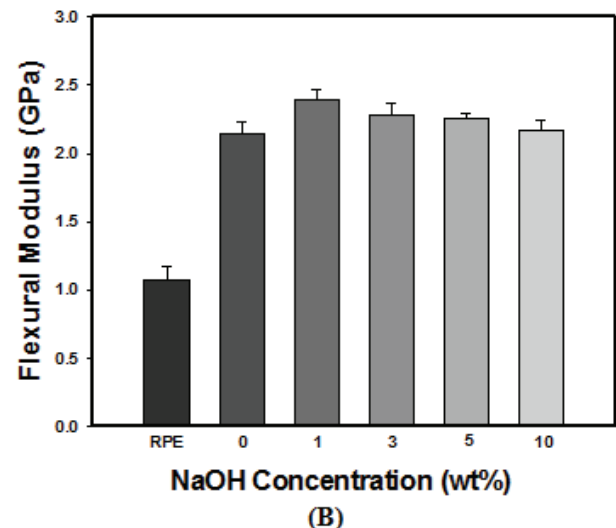
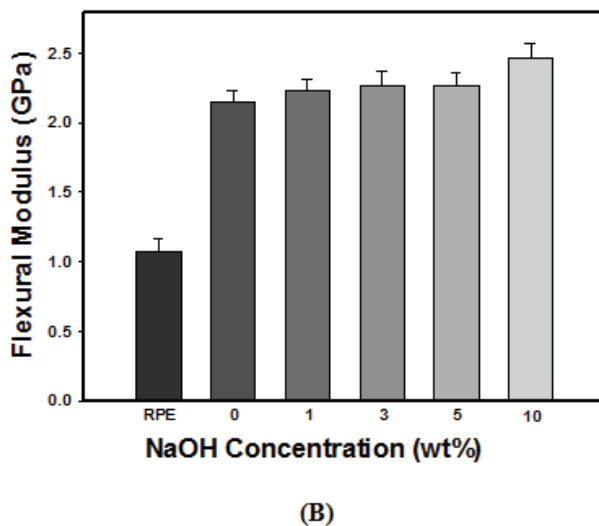
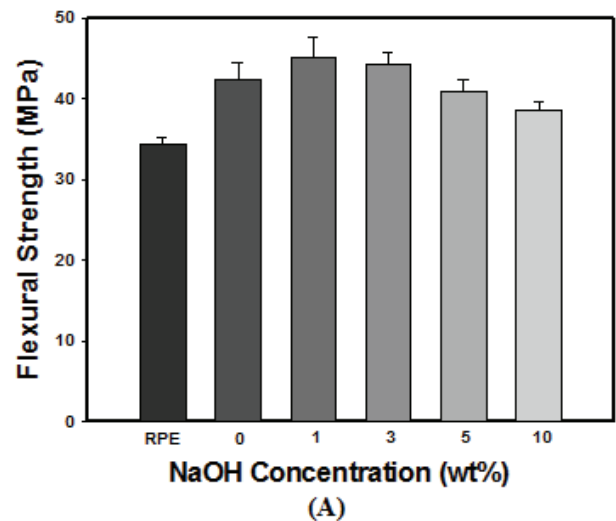
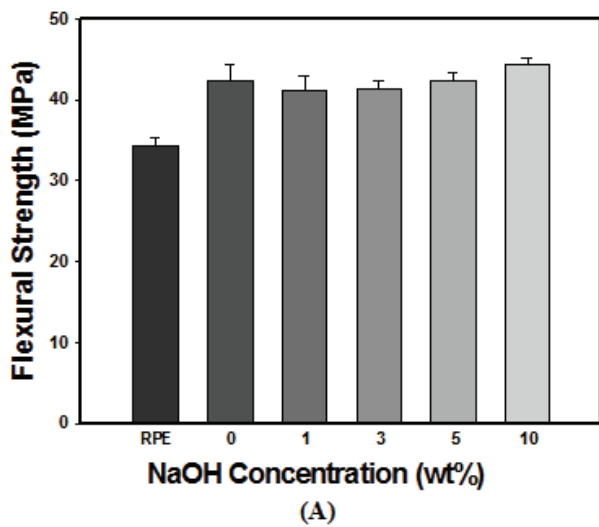


Figure 6. Variations of (A) flexural strength and (B) modulus for rice straw/recycled polyethylene composites with rice straw treated by the soaking method at different NaOH concentrations.

Figure 7. Variations of (A) flexural strength and (B) modulus for rice straw/recycled polyethylene composites with rice straw treated by the shaking method at different NaOH concentrations.

대적으로 많은 양이 휘발되면서 감소량도 더 크게 나타나고, 중량감소가 일어나는 온도를 더 낮추는 것으로 확인되었다. 그러나 알칼리처리한 두 종류 벚짚의 경우 열분해 이후의 잔여중량이 처리하지 않은 벚짚보다 더 높게 나타났고, 상대적으로 높은 농도의 NaOH로 처리한 경우의 잔여중량이 더 높은 것으로 조사되었다.

3.2. 굴곡특성

Fig. 6과 7은 NaOH 농도를 달리하여 알칼리처리한 벚짚을 사용하여 제조한 벚짚/재활용폴리에틸렌 복합재료에 대한 굴곡강도와 굴곡탄성률에 미치는 soaking과 shaking 방법의 영향을 각각 비교한 결과이다. 재활용폴리에틸렌(RPE)에 비해 30 wt%의 벚짚으로 보강된 복합재료의 굴곡특성은 크게 증가하였다. 10 wt%의 NaOH를 사용하여 soaking 방법으로 처리하였을 때 굴곡강도의 값이 가장 높게 나타났고, 처리를 하지 않은 것에 비해 약 5% 증가하였다. 반면, shaking 방법으로 처리한 경우에는 1 wt%의 NaOH를 사용했을 때 가장 높은 굴곡강도 값을 보여주었으며, 처리하지 않은 경우 대비 약 7% 증가하였다. 30 wt%의 벚짚의 첨가로 굴곡탄성률은 재활용폴리에틸렌 대비 약 100%가량 증가하였다. Soaking 방법의 경우 10 wt% NaOH로 처리한 복합재료가 가장 높은 탄성률 값을 나타냈으며, 처리하지 않은 것과 비교할 때 약 17% 증가되었다. Shaking 방법의 경우에는 굴곡강도 결과와 동일하게 1 wt% NaOH에서 가장 높은 탄성률 값을 보여주었고, 처리하지 않은 복합재료 대비 약 15% 증가하였다.

이러한 결과는 적절한 농도의 NaOH를 사용한 알칼리처리에 의해 벚짚섬유와 재활용폴리에틸렌 매트릭스 사이의 계면특성 향상을 통해 복합재료의 기계적 특성을 향상시킬 수 있음을 의미한다. 아울러, 본 결과는 1 wt% 매우 낮은 농도의 NaOH 용액을 사용하여 동적인 shaking 방법으로 알칼리 처리한 경우에도 상대적으로 높은 10 wt%의 NaOH를 사용하여 정적인 soaking 방법으로 처리한 경우와 비견할 만한 굴곡특성을 얻을 수 있음을 보여준다. 이는 습식 알칼리처리 공정에서 발생할 수 있는 처리환경 및 처리공정 상의 문제를 개선하는데 긍정적으로 기여할 수 있음을 제시하여 준다.

3.3. 충격강도

Fig. 8은 알칼리처리 방법에 따라 제조된 벚짚/재활용폴리에틸렌 복합재료에 대해 Izod 모드로 측정된 충격강도에 미치는 벚짚의 알칼리처리 영향을 보여준다. 벚짚을 포함하지 않는 재활용폴리에틸렌의 충격강도(84.10 ± 10.41 J/m) 대비 알칼리처리를 하지 않은 벚짚을 30 wt% 함유한 복합재료의 충격강도(47.46±3.85 J/m)는 약 45% 감소되는 경향을 보였다. 재활용폴리에틸렌은 ductile

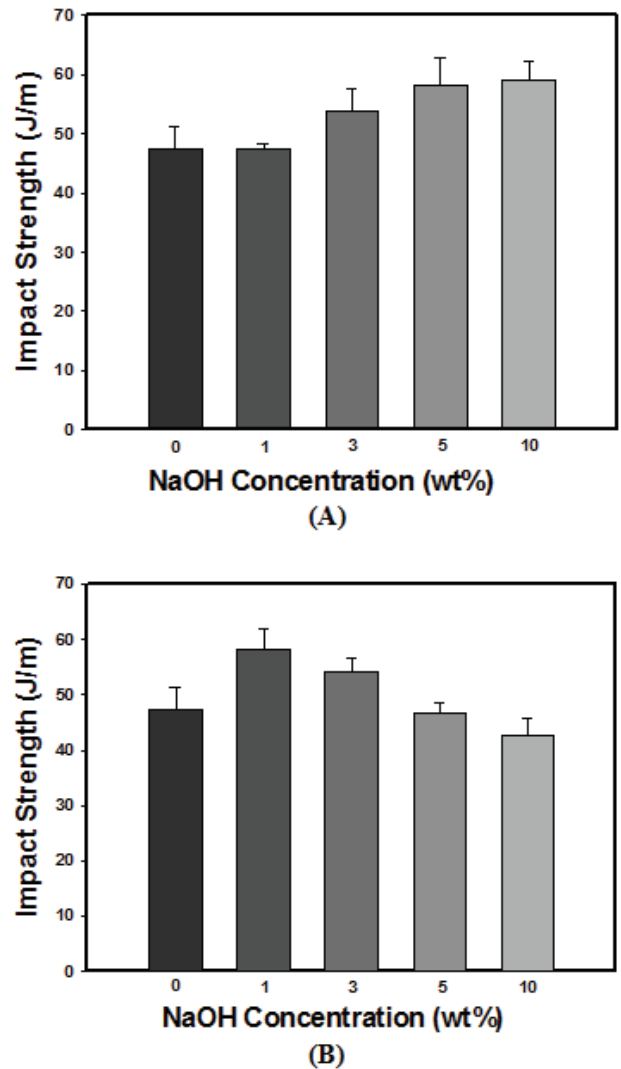


Figure 8. Variations of impact strength for rice straw/recycled polyethylene composites with rice straw treated by (A) soaking and (B) shaking at different NaOH concentrations, respectively.

하므로 높은 충격강도를 나타냈다. 그러나 벚짚으로 강화한 복합재료의 충격강도는 NaOH 농도와 알칼리처리 방법에 따라 다르게 나타났다. Soaking 방법의 경우 NaOH가 10 wt%일 때 가장 높은 충격강도 값(59.15 ± 3.00 J/m)을 보이며 약 25% 증가하였으며, shaking 방법의 경우에는 NaOH가 1 wt%일 때 가장 높은 값(58.07 ± 3.90 J/m)을 보이며 약 22% 증가하였다. 벚짚의 알칼리처리에 의한 충격강도의 상승은 앞서 언급한 굴곡특성의 향상과 유사하게, 알칼리처리에 의해 재활용폴리에틸렌 매트릭스와 벚짚섬유 사이의 계면결합력이 향상되었음을 가리킨다.

3.4. 파단면

Fig. 9와 10은 볏짚/재활용폴리에틸렌 복합재료의 파단현상에 미치는 알칼리처리의 soaking 방법과 shaking 방법의 영향을 비교한 SEM 사진(500 배율)이다. 알칼리처리를 하지 않은 볏짚을 사용한 복합재료(사진 A)에서 섬유가 매트릭스로부터 이탈된 pull-out된 현상이 관찰되었다. 이는 처리하지 않은 경우(untreated), 볏짚섬유와 재활용폴리에틸렌 매트릭스 사이의 계면결합력이 매우 약하기 때문이다. 이러한 섬유 pull-out 현상은 친수성인 셀룰로스계 천연섬유 대상으로 전혀 표면처리를 하지 않았을 때 소수성인 고분자매트릭스와의 계면결합력이 좋지 않아 발생하는 현상이다[11,27]. 반면, 알칼리용액으로 볏짚을 처리한 복합재료 경우에는 섬유 pull-out 현상이 알칼리처리 방법과 농도에 따라 다르게 나타났다. Soaking 방법의 경우 NaOH 농도가 10 wt%일 때(Fig. 9E), 섬유 pull-out이나 섬유-매트릭스 사이의 탈결합(debonding) 현상이 나타나지 않고 가장 우수한 섬유-매트릭스 결합 상태를 갖는 것으로 관찰되었다. Shaking 방법의 경우 1 wt%일 때(Fig. 10B), 다른 복합재료에서 관찰된 파단면보다 pull-out이나 탈결합 현상

없이 상대적으로 가장 우수한 섬유-매트릭스 사이의 결합 상태를 유지하고 있는 것으로 판단되었다. Fig. 9E와 Fig. 10B를 자세히 관찰하면, 섬유-매트릭스 결합 상태가 좋아 복합재료 파단 시 섬유가 매트릭스 내부에서 절단되거나 매트릭스 표면과 비슷한 면에서 절단되었음을 알 수 있다. 복합재료의 파단거동에 따른 섬유-매트릭스 사이의 결합 상태에 대한 정성적인 현미경 결과는 앞서 굴곡특성 및 충격특성에서 보여준 정량적 결과를 잘 뒷받침해준다.

4. 결론

여러 가지 농도의 NaOH 용액을 사용하여 두 가지 방법(soaking, shaking)으로 볏짚을 알칼리처리하여 볏짚/재활용폴리에틸렌 복합재료를 성형하고 이들의 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 볏짚/재활용폴리에틸렌 복합재료의 굴곡특성과 충격강도는 10 wt% NaOH를 사용하여 soaking 방법으로 알칼리처리한 경우 가장 높은 값을 나타낸 반면, shaking 방법의 경우에는 1 wt% NaOH의 낮

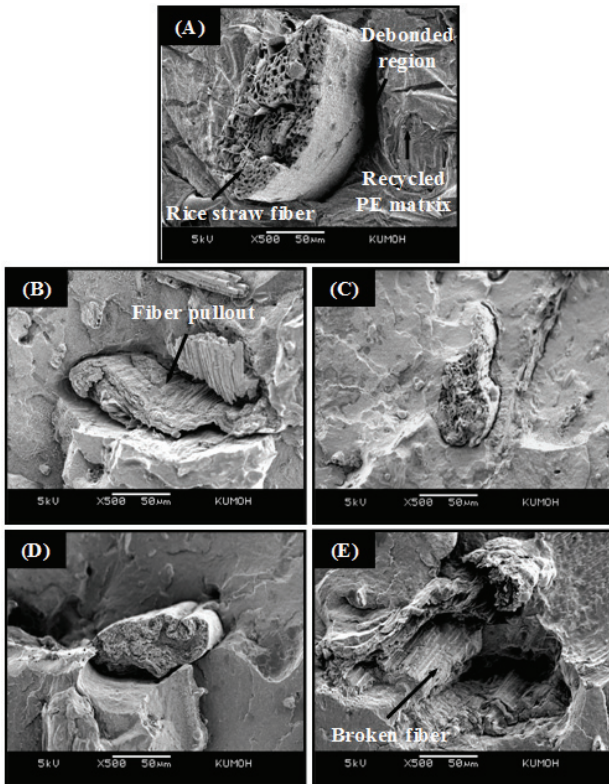


Figure 9. Fracture surfaces of rice straw/recycled polyethylene composites (A) untreated and (B-E) alkali-treated by the soaking method at different NaOH concentrations (×500): (B) 1 wt%, (C) 3 wt%, (D) 5 wt%, (E) 10 wt%.

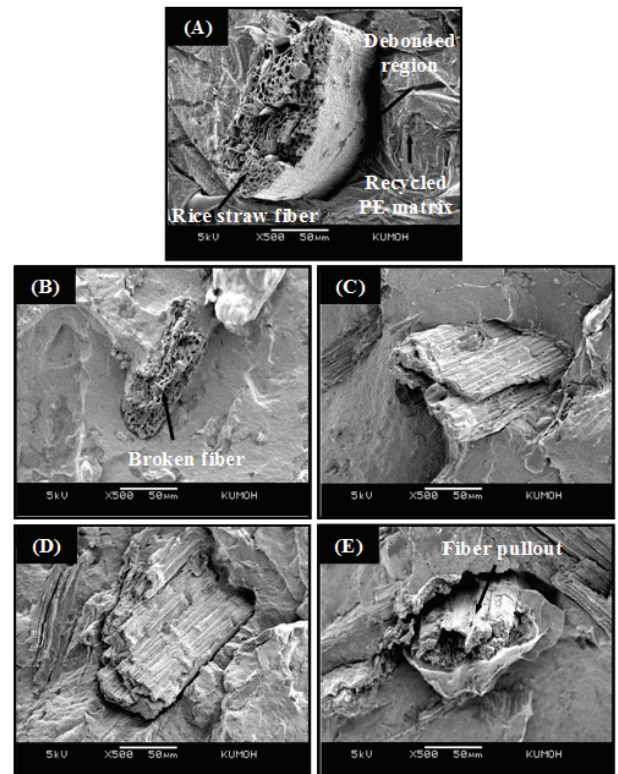


Figure 10. Fracture surfaces of rice straw/recycled polyethylene composites (A) untreated and (B-E) alkali-treated by the shaking method at different NaOH concentrations (×500): (B) 1 wt%, (C) 3 wt%, (D) 5 wt%, (E) 10 wt%.

은 농도에서 처리하였을 때 가장 높은 값을 보여주었다. 굴곡특성과 충격강도 값의 변화는 복합재료의 파단거동과 일치하였다.

2. 낮은 농도(1 wt% NaOH)에서 동적인 shaking 방법에 의한 알칼리처리는 상대적으로 높은 농도(10 wt% NaOH)에서 정적인 soaking 방법으로 처리한 경우와 비견할 만큼의 복합재료의 기계적 특성과 충격저항성을 보여주었다. 이러한 낮은 농도에서 동적 방법에 의한 알칼리처리는 환경에 부하를 줄 수 있는 알칼리용액의 농도를 제어하는데 기여할 수 있다고 여겨진다.
3. 농업 부산물로서 가격이 저렴하고 지속적이고 풍부하게 얻을 수 있는 벗짚과 폐필름류를 재활용한 수지로 구성된 벗짚/재활용폴리에틸렌 복합재료에 대한 연구를 통하여 친환경 보강섬유로서 벗짚의 활용 가능성과 재활용폴리에틸렌의 물성 증대 효과를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업 섬유생활스트림간협력기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(한국산업기술평가관리원 과제번호: 10076495).

References

1. A.K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
2. A.K. Mohanty, L.T. Drzal, D. Hokens and M. Misra, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **85**, 594 (2001).
3. D. Cho, S. G. Lee, W.H. Park, and S.O. Han, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 460 (2002).
4. D. Cho and H.-J. Kim, *Elast. Compos.*, **44**, 13-21 (2009).
5. H.-J. Kim, H.-J. Lee, T.-J. Chung, H.-J. Kwon, D. Cho, and W.T.Y. Tze, *Polymer Composites*, Vol 3: Biocomposites (Eds. S. Thomas, K. Joseph, S.K. Malhotra, K. Goda, M.S. Sreekala), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim (2013) Chapter 13, pp. 465-481.
6. M. Sherman, J. Degmin, and D. Carroll, *Rein. Plast.*, December, **18** (2004).
7. K. Oksman, M. Strifavars, and J.F. Selin, *Comp. Sci. Tech.*, **63**, 1317 (2003).
8. S. Shibata, Y. Cao, and I. Fukumoto, *Polym. Testing*, **25**, 142 (2006).
9. J.H. Shim, D. Cho, and J.S. Yoon, *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 299 (2008).
10. D. Cho, J.M. Seo, W.H. Park, S.O. Han, T.W. Hwang, C.H. Choi, and S.J. Jung, *J. Biobased Mater. Bioener.*, **1**, 331 (2007).
11. D. Cho, H.S. Lee, and S.O. Han, *Compos. Interf.*, **16**, 711 (2009).
12. N. Reddy, Y. Tang, *J. Agric. Food Chem.* **54**, 8077 (2006).
13. S.K. Lim, T.W. Son, D.W. Lee, B.K. Park, and K.M. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1705 (2001).
14. F. Yao, Q. Wu., Y. Lei, and Y. Xu, *Ind. Crops Prod.*, **28**, 63 (2008).
15. N.-O. Kenechi, C. Linus, and A. Kayode, *Am. J. Mater. Synth. Process.*, **1**, 32 (2016).
16. H.-S. Yang, H.-J. Kim, J. Son, H.-J. Park, B.-J. Lee, and T.-S. Hwang, *Compos. Struct.*, **63**, 305 (2004).
17. A. Grozdanov, A. Buzarovska, G. Bogoeva-Gaceva, M. Avella, M.E. Errico, G. Gentile, *Agron. Sustain. Dev.*, **26**, 251 (2006).
18. K.Y. Lee, and D. Cho, *Elast. Compos.*, **46**, 223 (2011).
19. Y. Lei, Q. Wu, F. Yao, and Y. Xu, *Composites: Part A*, **38**, 1664 (2007).
20. D. Cho, H.-J. Kim, L.T. Drzal, *Polym. Compos.*, Vol 3: Biocomposites (Eds. S. Thomas, K. Joseph, S.K. Malhotra, K. Goda, M.S. Sreekala), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim (2013) Chapter 4, pp. 133-177.
21. S.G. Ji, J.H. Hwang, D. Cho, and H.-J. Kim, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **27**, 1359 (2013).
22. D. Cho, S.B. Yoon, and L.T. Drzal, *Compos. Interf.*, **16**, 769 (2009).
23. C. Qin, N. Soykeabkaew, N. Xiuyuan, and T. Peijs, *Carbohydr. Polym.*, **71**, 458 (2008).
24. D. Bachtiar, S.M. Sapuan, and M.M. Hamdan, *Mater. Design*, **29**, 1285 (2008).
25. D. Cho, J.M. Kim, and D. Kim, *Mater. Lett.*, **104**, 24 (2013).
26. Q. Zhou, D. Cho, B.K. Song, and H.-J. Kim, *Compos. Interf.*, **16**, 781 (2009).
27. H.S. Lee, D. Cho, and S.O. Han, *Macromol. Res.*, **16**, 411 (2008).