

## Aluminum Trihydroxide로 코팅된 케나프섬유가 바이오복합재료의 한계산소지수와 열적, 기계적 특성에 미치는 영향

우연희 · 조동환<sup>†</sup>

금오공과대학교 고분자공학과

(2016년 1월 17일 접수, 2016년 3월 10일 수정, 2016년 3월 16일 채택)

### Effects of Kenaf Fibers Coated with Aluminum Trihydroxide on Limiting Oxygen Index and Thermal and Mechanical Properties of Biocomposites

Yeonhae Woo and Donghwan Cho<sup>†</sup>

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

(Received January 17, 2016; Revised March 10, 2016; Accepted March 16, 2016)

**초록:** 천연섬유와 poly(lactic acid)(PLA)로 구성된 바이오복합재료의 한계산소지수, 열안정성, 열팽창, 동역학특성, 인장특성에 미치는 여러 농도의 aluminum trihydroxide(ATH)로 코팅한 케나프섬유의 영향을 연구하였다. ATH 코팅 농도가 증가함에 따라 케나프섬유 표면이 변화되며, 분포된 ATH 입자들에 의해 표면이 더 rough해지고 표면적도 높게 관찰되었다. 케나프섬유의 ATH 코팅은 케나프섬유/PLA 바이오복합재료의 한계산소지수(LOI) 뿐만 아니라 열안정성, 열치수안정성, 저장탄성률과 인장특성을 향상시키며, 이는 ATH 코팅농도에 따라 좌우된다. 적절한 농도의 ATH 코팅이 바이오복합재료에 난연성을 부여하는 동시에 보강효과에도 중요하게 기여하였다.

**Abstract:** The effects of aluminum trihydroxide (ATH) coating on kenaf fibers on the properties such as limiting oxygen index, thermal stability, thermal expansion, dynamic mechanical properties, and tensile properties of biocomposites composed of kenaf fibers and poly(lactic acid) (PLA) are studied. It has been found that with increasing the ATH coating concentration the kenaf fiber surfaces are changed and the surfaces become rougher as there is an increase in the surface area due to the distributed ATH particles. The ATH coating on the kenaf fibers results in the enhancement of not only limiting oxygen index (LOI), which is closely relevant to retardancy, but also thermal stability, thermo-dimensional stability, storage modulus, and tensile properties of kenaf fiber/PLA biocomposites, depending on the ATH coating concentration. ATH coating with an appropriate concentration significantly contributes to imparting fire resistance and also to reinforcing this biocomposite system.

**Keywords:** biocomposites, kenaf fiber, poly(lactic acid), limiting oxygen index, material properties, aluminum trihydroxide coating.

## 서 론

환경에 대한 사회적 인식 변화, 환경법규 강화, 에너지소비 감소, 제품의 경량화 등에 대한 관심이 커지면서 친환경성 소재 개발에 대한 요구가 점점 증가하고 있다.<sup>1-3</sup> 그 일환으로 지난 10여 년 동안 생분해성 고분자매트릭스와 천연섬유 보강재로 구성된 친환경 바이오복합재료에 대한 연구가 큰 주목을 받고 있다.<sup>4-8</sup> 바이오복합재료는 식물성 천연섬유를 보강재로 주로 사용하므로 기존의 유리섬유강화 플라스틱(glass

fiber reinforced plastics: GFRP)에 비해 친환경적이며 가격이 저렴하고 비중이 낮아 GFRP가 요구하는 물성과 공정성을 유지하면서 부품소재의 비용을 낮추며 경량화를 꾀할 수 있기 때문에 자동차 부품소재, 건축용 소재 분야 등에 다양하게 적용될 수 있다.<sup>9-12</sup>

바이오복합재료는 천연섬유에서 기인하는 여러 장점을 가지고, 화염에 노출되었을 경우 유리섬유와 같은 보강섬유에 비해 유해성 물질의 배출이 적은 반면, 화염에 민감하여 응용 분야가 제한되고 있다. 이는 결과적으로 바이오복합재료의 난연성을 저하시켜 관련 소재의 응용을 제한하고 있다. 본 연구그룹에서는 지난 여러 해 동안 바이오복합재료의 성능과 내구성 높이기 위해 화학적, 물리적 표면처리를 통해 식물성 천연섬유와 고분자 매트릭스 사이의 계면접착 성질을 증

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dcho@kumoh.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

대시켜 기계적, 열적 특성 등을 증대시키기 위한 연구결과를 보고하였다.<sup>13-21</sup> 보다 폭넓은 바이오복합재료의 응용을 위해서는 열적 안정성과 함께 화재 위험에 노출이 될 수 있는 응용분야에는 난연성 바이오복합재료가 반드시 필요하다.<sup>22</sup> 아울러 난연성을 부여하기 위해 도입된 물질에 의해 바이오복합재료의 열적, 기계적 특성이 향상될 수 있다면 더욱 고무적일 것이다. 그 동안 플라스틱 및 고분자복합재료의 난연성에 대한 많은 연구결과가 보고되어 왔다.<sup>23,24</sup> 그 중에 할로겐계 난연제의 효과가 비교적 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 할로겐계 난연제는 인체건강문제와 환경문제를 유발할 수 있기 때문에 사용에 제한을 받고 있으므로 첨가형 무기계 난연제의 사용이 크게 증가하여 왔다. 그 중에서도 비교적 가격이 저렴하고 다루기가 용이한 무기계 금속수산화물인 aluminum trihydroxide에 대한 관심이 높다.<sup>25,26</sup>

따라서 본 연구의 목적은 천연섬유와 생분해성 고분자수지를 이용하여 제조한 친환경 바이오복합재료에 난연성을 부여하는 동시에 열적, 기계적 특성을 향상시키는 것이다. 이를 위하여 생분해성, 환경친화성 등의 장점을 지니고 있어 천연섬유 같은 친환경 섬유와 함께 바이오복합재료에 널리 사용되고 있는 poly(lactic acid)(PLA)를 열가소성 매트릭스로 적용하고, 자동차내장 부품소재에 응용되고 있는 셀룰로오스계 식물성 천연섬유인 케나프(kenaf)를 강화용 섬유로 적용하였다. 무기계 첨가형 난연제로 무독성인 aluminum trihydroxide (ATH)를 사용하였다. 케나프섬유를 여러 가지 농도에서 코팅하는 방법을 통하여 케나프섬유/PLA 바이오복합재료에 한계산소지수의 향상과 함께 열안정성, 열치수안정성, 동역학적 열특성, 인장특성 등 열적, 기계적 특성의 증대를 꾀하였다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에서 보강재료는 마섬유의 일종인 케나프섬유를 사용하였다. 케나프섬유는 방글라데시에서 생산된 산업용 천연섬유로 (주)한우리섬유(대한민국)로부터 구입하였다. 케나프섬유는 다발(bundle) 형태로 공급받았으며, 분쇄기(만평분쇄기, DHS-28, 대한민국)를 이용하여 약 3 mm의 길이로 짧게 잘라서 칩(chip) 형태로 준비하였다. 고분자 매트릭스 수지로는 NatureWorks®사의 PLA(Grade 2003D)를 펠렛 형태로 공급받아 사용하였다. PLA는 98% L-form이고, 유리전이온도는 55 °C, 용융온도는 150 °C, 결정화온도는 100-120 °C이며, 밀도는 1.24 g/cm<sup>3</sup>이다. 케나프섬유와 PLA는 사용하기 전에 건조오븐에서 각각 70과 45 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 케나프섬유 코팅에 사용된 ATH는 Chemizone사(대한민국)에서 구입하였다. ATH는 백색 분말 형태로, Al(OH)<sub>3</sub> 함유량이 99.8%이며, 평균 입자크기는 8 μm, 밀도는 2.42 g/cm<sup>3</sup>, 그리고 분해온도는 300~320 °C이다. 섬유 코팅을 위한 ATH 용액을 만들기 위해 사용한 메탄올은 대정화학(주)(대한민국)

에서 구입하였다.

**케나프섬유에 ATH의 코팅.** ATH를 사용하여 주어진 농도에서 케나프섬유를 각각 코팅하였다. 케나프섬유 부피 대비 ATH의 코팅농도는 각각 0, 0.5, 1, 3 및 5 vol%였다. 케나프섬유의 함량을 고정하고, 메탄올 부피 대비 ATH를 각 함량에 맞춰 2000 mL 비이커에 넣고, 메탄올과 함께 70 °C에서 30분 동안 교반하면서 가열하였다. 40 kHz의 초음파가 가해지는 조건에서 용액 내 ATH를 균일하게 분산시킨 후, 초음파 bath에 일정 양의 케나프섬유를 넣고 약 10분 동안 충분히 침지하는 방법으로 섬유를 코팅하였다. 이렇게 얻어진 케나프섬유는 건조오븐을 이용하여 45 °C에서 24시간 이상 동안 건조하였다. 초음파 처리 전과 후의 케나프섬유의 형태 변화는 없었으나, 코팅처리 후 섬유표면이 다소 거칠어졌으며 ATH가 섬유표면에 묻어 있음을 관찰할 수 있었다.

**케나프섬유/PLA 바이오복합재료의 제조.** 바이오복합재료의 성형공정을 수행하기 전에 케나프섬유와 PLA 펠렛을 건조오븐 내에서 충분히 건조하였다. 일정 양의 케나프섬유와 PLA 펠렛을 150 mm×100 mm 크기의 금형에 골고루 혼합하여 넣어 주고, 금형 뚜껑을 닫고 hot-press를 이용하여 압축성형 방법으로 케나프섬유/PLA 바이오복합재료(이하 바이오복합재료라 일컬음)를 성형하였다. 압축성형 시 PLA 수지가 섬유들 사이로 흘러 들어가 각 섬유를 충분히 적실 수 있도록 180 °C에서 30분 동안 체류하였다. 이후 동일한 온도에서 5분 동안 500 psi(약 3.45 MPa)의 압력을 가하였으며, debulking 작업을 통하여 15분 동안 1000 psi(약 6.89 MPa)의 압력을 가해주었다. 압축성형 공정이 끝난 뒤, 몰드를 자연냉각시킨 다음 금형에서 성형물을 탈형(demolding)하여 천연섬유가 무질서하게 배향된 랜덤 형태의 바이오복합재료를 제조하였다. 바이오복합재료의 케나프섬유의 함량은 40 wt%로 일정하게 유지하였다. 바이오복합재료의 길이는 150 mm, 너비는 100 mm, 그리고 두께는 약 3~4 mm이었다.

**주사전자현미경 관찰.** 케나프섬유의 표면을 관찰하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscope, JSM 6380, JEOL, 일본)을 사용하였다. 관찰 전에 각 섬유시편 표면을 백금(Pt)으로 180초 동안 sputtering 방법을 통해 섬유에 전도성을 부여하였다. 전자빔 전압은 10 kV이었으며, 이미지 관찰은 secondary electron image(SEI) 방법을 이용하였다.

**한계산소지수.** 바이오복합재료의 난연성을 조사하기 위하여 한계산소지수(limiting oxygen index: LOI)는 FTT(fire testing technology, U.K)사의 수직형 시험기인 oxygen index 기기를 사용하여 ISO 4589에 의거하여<sup>27</sup> 측정하였다. Figure 1은 LOI 시험을 도식화한 것이다. 시편 크기는 길이 80 mm, 너비 10 mm, 두께 0.3±0.05 mm이었다. 각 바이오복합재료 시편 당 5개를 한 종류의 시험 세트에 사용하였다.

LOI 값은 상온을 유지하는 유리관 속에 시편을 수직으로 향하게 위치하고, 질소와 산소 혼합가스 분위기 하에서 시편

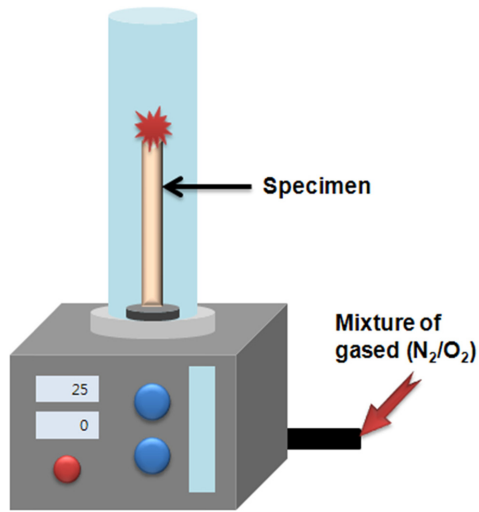


Figure 1. Experimental set-up for LOI test.

의 맨 상단에 불꽃을 점화하였을 때, 화염이 시편 아래 방향으로 번지지 않고 3분이 경과되기 전에 불꽃이 완전히 꺼지거나, 또는 3분 동안 시편의 5 cm 가량까지 불꽃이 타 들어갈 때의 소요된 최저산소농도를 나타낸다.<sup>28</sup> LOI 값을 결정하는 식과 방법은 ISO 4589에<sup>27</sup> 자세히 기술되어 있다. 통상적으로 21 이하의 LOI 값을 가지는 재료는 비교적 연소하기 쉬운(combustible) 물질로 여기고, 21 이상의 LOI 값을 가지는 경우에는 소재가 자기소화성(self-extinguishing)을 지니고 있다고 한다. 따라서 높은 LOI 값을 지닌 소재는 난연성이 더 우수하다고 할 수 있다.<sup>29</sup>

**열적 특성분석.** 케나프섬유 및 바이오복합재료의 열안정성을 조사하기 위해 TA Instruments사의 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA Q500)를 사용하였다. 약 10 mg의 중량을 갖는 각 시료를 질소분위기 하에서 승온속도 20 °C/min로 500 °C까지 측정하였다. 깊이가 10 mm인 캔(can) 형태의 alumina pan을 사용하였다.

케나프섬유 및 바이오복합재료의 열팽창에 의한 열치수변화를 측정하기 위해 TA Instruments사의 열기계분석기(thermo-mechanical analyzer, TMA 2940)를 사용하였다. 케나프섬유는 tension mode를 사용하였고, 바이오복합재료의 경우에는 expansion mode를 사용하였다. 각 시료를 질소분위기 하에서 승온속도 5 °C/min에서 측정하였다. 측정에 사용한 케나프섬유의 길이는 약 20 mm이었고, 바이오복합재료의 크기는 5 × 5 × 3 mm<sup>3</sup>이었다.

바이오복합재료의 동역학적 열특성은 TA Instruments사의 동역학적 열분석기(dynamic mechanical analyzer, DMA Q800)를 이용하여 30~150 °C 범위에서 저장탄성률과 tan δ의 변화를 조사하였다. Drive clamp와 fixed clamp로 구성된 dual cantilever mode를 사용하였다. 바이오복합재료 시편의 크기는 길이 60 mm, 너비 12 mm, 두께 3.2 mm이었다. 승온

속도는 3 °C/min, 진동수는 1 Hz, oscillation amplitude는 0.2 mm이었다.

**인장시험.** 바이오복합재료의 인장특성은 DIN 53 455에 의거하여, Shimadzu JP사의 만능시험기(UTM, AG-50kNX)를 사용하여 측정하였다. 시편은 직육면체 bar 형태로 150 × 15 × 3.5 mm<sup>3</sup>이었으며, 그립(grip)간의 거리는 120 mm, gage length는 100 mm, crosshead speed는 5 mm/min, 그리고 load cell은 50 kN이었다. 각 샘플마다 10개의 시편을 측정하여 평균값으로부터 인장강도, 인장탄성률과 파단신율을 구하였다.

## 결과 및 토론

**ATH로 코팅한 케나프섬유 표면.** Figure 2는 케나프섬유와 여러 함량의 ATH로 코팅한 케나프섬유에 대하여 관찰한 표면형상을 보여주는 결과이다. ATH로 코팅하지 않은 케나프섬유에 대한 사진 A에서 섬유표면의 undulation이 관찰되나 표면은 비교적 smooth하고 불순물이 존재하고 있음을 볼 수 있다. 코팅하지 않은 케나프섬유에 비해 ATH 코팅함량이 증가할수록 섬유표면에 ATH 입자들이 더 많이 분포되어 있고, 표면이 더 거칠며, 섬유길이 방향으로 갈라진 틈이 두드러지게 관찰되었다. 섬유표면이 거칠어지면서 발생하는 기계적 상호결속력(mechanical interlocking)의 증가에 의해 바이오복합재료를 구성하고 있는 천연섬유와 고분자수지 사이의 계면접착력의 향상에 대한 많은 연구가 보고되었다.<sup>30,31</sup> 따라서 바

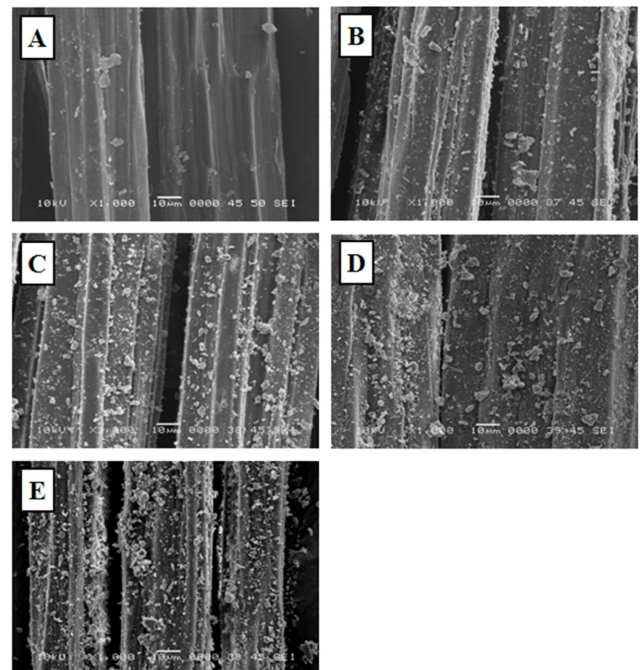


Figure 2. SEM images of kenaf fiber surfaces with various ATH coating concentrations. (A) 0 ATH-kenaf; (B) 0.5 ATH-kenaf; (C) 1 ATH-kenaf; (D) 3 ATH-kenaf; (E) 5 ATH-kenaf.

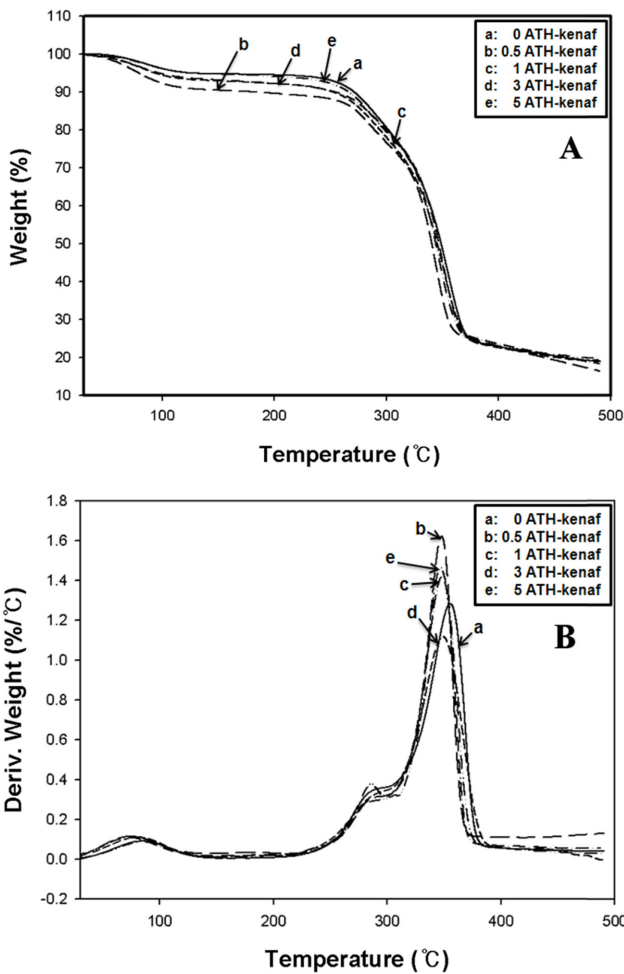
이오복합재료 제조 시 케나프섬유에 용융된 PLA수지를 적실 (wetting) 경우, ATH 함량이 증가함에 따라 섬유표면이 더 거칠어지므로 바이오복합재료를 구성하는 케나프섬유와 PLA 매트릭스 사이의 기계적 상호결속력이 향상되며, 나아가서는 바이오복합재료의 물성 증대에도 기여할 것이라 판단되었다. ATH로 코팅한 케나프섬유의 표면에 ATH 입자들이 비교적 고르게 분산되어 있는 것이 관찰되었으며, ATH 함량이 증가할수록 분포된 입자의 양도 더 증가되었다. 이러한 현상은 바이오복합재료의 난연성 향상에도 매우 긍정적인 영향을 끼칠 것으로 예상된다.

**ATH로 코팅한 케나프섬유의 열안정성 및 열팽창 거동.** Figure 3은 케나프섬유와 서로 다른 함량의 ATH가 코팅된 케나프섬유의 열안정성을 측정된 결과이다. 케나프섬유는 10°C 부근에서 약 6~10% 정도의 초기 중량감소를 나타내었다. 이는 본질적으로 친수성을 띠고 있는 천연섬유가 구조적으로 물 분자와 결합된 형태로 존재하고 있다가 TGA 측정 시 결

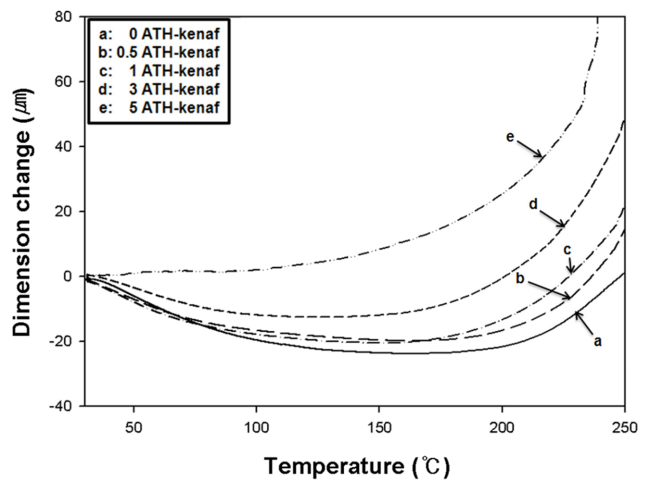
합했던 물 분자가 제거되었기 때문인 것으로 해석된다. 이후의 중량감소는 천연섬유의 구성성분인 헤미셀룰로오스(hemicellulose)와 셀룰로오스(cellulose)의 분해로 인하여 약 260°C 부근에서 두드러지게 나타났다.<sup>32</sup> 케나프섬유는 약 260~360°C 사이에서 주요 열분해 현상이 일어나고, 490°C에서 약 20% 정도의 잔여중량을 나타내었다. ATH가 코팅된 케나프섬유는 코팅되지 않은 것과 비슷한 열안정성 거동을 보였으나 초기 중량감소가 약간 더 많이 일어났다. ATH의 분해는 약 270°C 부근에서 발생하였으며, 케나프섬유 표면에 존재하는 ATH는 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스가 함께 분해된 것으로 여겨진다. ATH의 함량변화에 따른 열안정성의 변화와 잔여중량 값의 변화는 크지 않았다.

Figure 3의 DTG 결과를 보면, 케나프섬유와 ATH가 코팅된 케나프섬유에서 분해가 두 단계로 일어났다. 약 280°C 부근의 작은 shoulder는 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 glucosic linkage의 분해에 기인한 것이며, 약 330~340°C 부근의 피크는 천연섬유 주성분인 알파-셀룰로오스( $\alpha$ -cellulose)의 분해에 의한 것이다.<sup>32</sup> ATH가 코팅된 케나프섬유는 코팅되지 않은 것과 비슷한 온도영역에서 작은 shoulder를 보여주었으며, 알파-셀룰로오스의 분해는 코팅되지 않은 케나프섬유에 비하여 약 5~10°C 가량 더 낮은 온도에서 발생하였다.

Figure 4는 TMA를 사용하여 측정된 코팅하지 않은 케나프섬유와 여러 가지 함량의 ATH가 코팅된 케나프섬유의 열팽창거동을 보여주는 결과이다. 케나프섬유는 약 120~130°C 까지 열에 의해 수축되며, 약 200°C까지 일정하다가 200°C 이상에서는 두드러진 열팽창거동을 보여주었다. 전반적으로 ATH로 코팅한 케나프섬유의 열수축 현상은 코팅하지 않은 것에 비해 크게 감소되었고, ATH 함량이 증가할수록 열수축과 열팽창 현상이 줄어드는 것으로 조사되었다. 특히 100°C



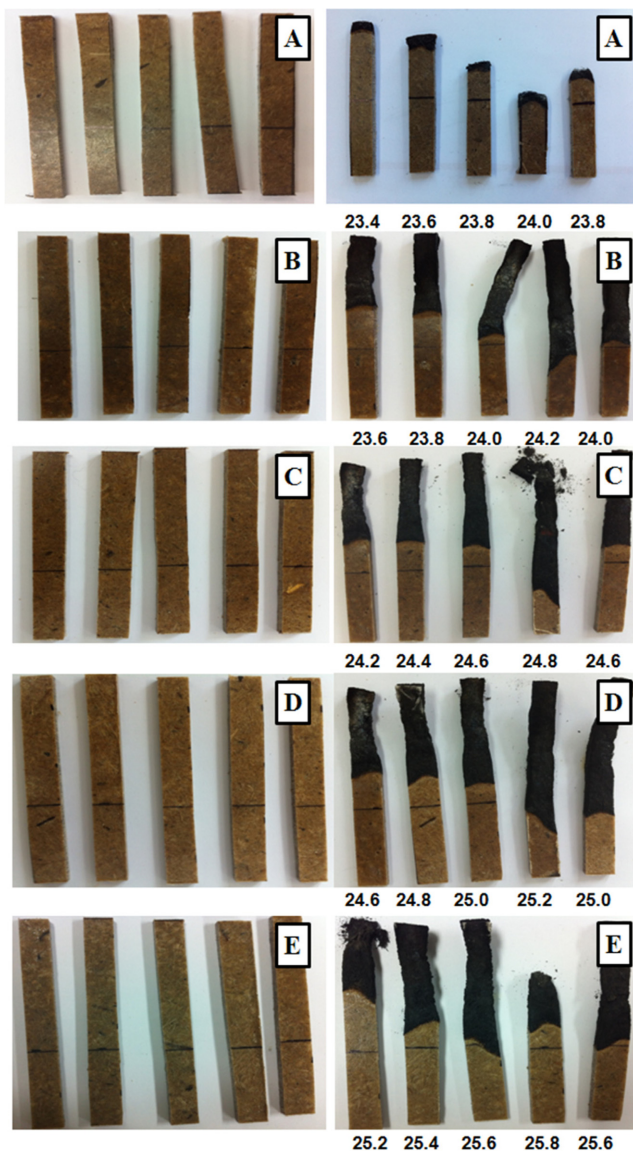
**Figure 3.** TGA (A); DTG (B) curves measured in N<sub>2</sub> for kenaf fibers coated without (a) and with various ATH coating concentrations: (b) 0.5 vol%; (c) 1 vol%; (d) 3 vol%; (e) 5 vol%.



**Figure 4.** TMA curves of kenaf fibers without (a) and with various ATH coating concentrations (b to e) as a function of temperature: (b) 0.5 vol%; (c) 1 vol%; (d) 3 vol%; (e) 5 vol%.

이하에서 ATH 5 vol%가 코팅된 케나프섬유에서 열수축이 가장 적게 일어나는 것으로 조사되었다. 250 °C 이상에서의 열팽창은 주로 케나프섬유에 기인한 반면, 200 °C 이하에서 발생하는 열수축(c~d) 또는 열팽창(e) 현상은 섬유에 코팅된 ATH 때문인 것으로 여겨진다. 즉, 200 °C 이하에서 섬유의 열수축은 케나프섬유에 의해 주도적으로 발생하였으나 섬유 표면에 코팅된 ATH 함량이 증가하면서 ATH가 섬유의 수축을 억제하는데 기여하였을 것으로 판단된다.

**케나프섬유/PLA 바이오복합재료의 난연성.** Figure 5는 LOI 시험 전과 후의 바이오복합재료 시편의 형상변화를 보여주는



**Figure 5.** Digital camera photos of the specimens before (left) and after (right) LOI tests performed with kenaf/PLA biocomposites without (A) and with various ATH coating concentrations: (B) 0.5 vol%; (C) 1 vol%; (D) 3 vol%; (E) 5 vol%.

사진이다. ISO 4589 규격에<sup>27</sup> 의거하여, 5개의 시편을 한 세트 하에 측정을 완료하고 각 시편의 LOI 값을 구할 수 있다. Figure 5의 각 사진에서 보여주는 시편의 형상은 비슷하지만, LOI 시험 시에 산소농도의 양은 시편마다 차이가 있으므로 얻어지는 LOI 값도 다르다. Table 1은 바이오복합재료 그리고 여러 가지 함량의 ATH가 코팅된 케나프섬유와 PLA 매트릭스로 이루어진 바이오복합재료에 대한 난연성 시험결과를 비교한 것이다.

LOI 결과를 보면, ATH가 코팅되지 않은 바이오복합재료는 화염에 노출되었을 때 쉽게 불이 붙기 시작하였고, 약 23.9의 LOI 값을 나타내었다. 바이오복합재료에 대한 결과는 선행연구에서<sup>33</sup> 수행된 PLA 필름에 대한 LOI 값(21.7)보다 높은 값으로, 케나프섬유를 보강섬유로 사용하면서 열안정성 뿐만 아니라 난연성 측면에서도 효과를 나타낸 것으로 판단되었다. ATH 코팅농도가 증가할수록 바이오복합재료의 LOI 값도 점차적으로 증가하였다. 0.5 vol% ATH가 코팅된 바이오복합재료의 경우 약 24.1의 LOI 값을 보여주었고, 5 vol% ATH가 코팅된 바이오복합재료의 경우에는 약 25.5의 LOI 값을 나타내며 난연성이 향상되었다. 5 vol% ATH가 코팅된 바이오복합재료는 코팅되지 않은 경우에 비해 난연성이 약 6.7% 정도 증가되었다. LOI 값의 증가율이 크지는 않았지만, 낮은 농도의 ATH를 케나프섬유에 코팅하는 수준에서도 바이오복합재료의 난연성은 어느 정도 향상되었다고 볼 수 있다.

ATH에 의한 난연효과에 대한 설명은 다음과 같다. ATH를 포함하고 있는 소재에 열을 가하게 되면 ATH에는 축합반응이 발생하여 알루미나(alumina)를 형성하면서 물을 방출하여 소재의 열을 식히는 즉, heat sink 역할을 한다.<sup>33</sup> ATH는 220 °C 부근에서 열을 흡수하면서 분해반응을 하여 고분자 표면을 냉각시킨다. 이때, 알루미나가 형성되면서 주변의 열을 차단하여 소재를 화염으로부터 보호할 수 있는 코팅층을 형성하고, 분해 시에 방출된 물과 수증기로 인하여 연소가스를 희석시키고, 소재의 연소를 지연하거나 방지하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>29</sup> 또한 Auras 등의<sup>34</sup> 보고에 의하면, ATH를 PLA에 도입하였을 때, ATH는 여러 기능을 동시에 할 수 있다고 설명하고 있다. PLA가 화염에 노출되었을 때 ATH는 난연제 역할뿐만 아니라, 250 °C 이하의 온도에서 용융 혼합하여 가공할 때 안정제로서 기능을 하고, 250~300 °C

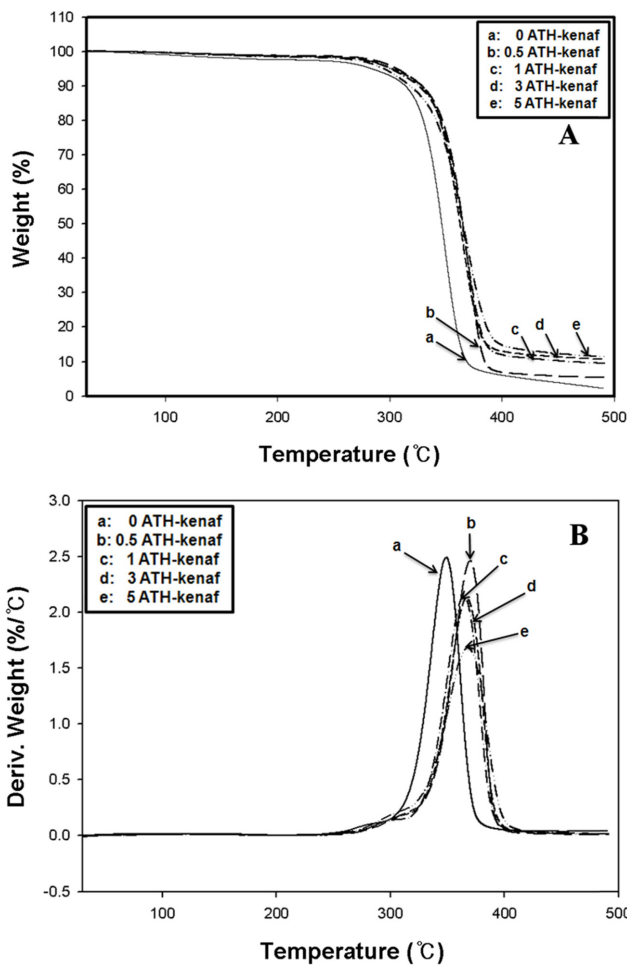
**Table 1. LOI Values of Kenaf/PLA Biocomposites with Various ATH Coating Concentrations**

Biocomposite	Limiting oxygen index (LOI)
0 ATH-kenaf/PLA	23.9
0.5 ATH-kenaf/PLA	24.1
1 ATH-kenaf/PLA	24.7
3 ATH-kenaf/PLA	25.0
5 ATH-kenaf/PLA	25.5

부근에서 해중합(depolymerization) 반응의 촉매로도 작용하는 것으로 알려져 있다.

**케나프섬유/PLA 바이오복합재료의 열적 특성.** Figure 6은 ATH 코팅함량에 따른 바이오복합재료의 열안정성과 분해 후 잔여중량을 보여준다. 바이오복합재료는 약 200 °C 부근까지 열적으로 비교적 안정하였다. ATH로 코팅하지 않은 경우에 비해 코팅된 바이오복합재료의 열안정성이 측정온도 구간에서 전반적으로 높았으며, 약 200 °C까지 약간 높았고, 약 300 °C 이후에 더욱 높게 나타났다. 280~320 °C의 온도영역에서 ATH로 코팅하지 않은 바이오복합재료에 비해서 코팅된 바이오복합재료의 중량감소가 늦게 진행되었음을 알 수 있다. 또한 약 350 °C 이상에서도 ATH가 코팅된 바이오복합재료의 열안정성이 더 안정하고 코팅농도가 증가할수록 잔여중량이 조금씩 증가하였다.

Figure 6(B)를 보면, ATH 코팅으로 인해서 DTG 곡선의 피크온도가 약 20 °C 가량 높은 온도로 이동하였다. 따라서 LOI

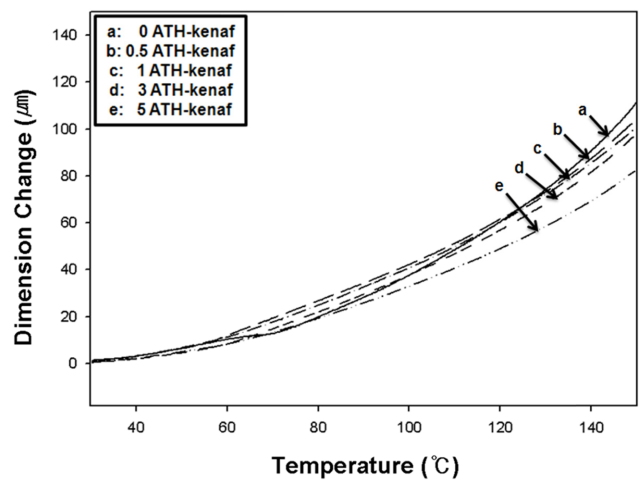


**Figure 6.** TGA (A); DTG (B) curves measured in N<sub>2</sub> for kenaf/PLA biocomposites without (a) and with various ATH coating concentrations: (b) 0.5 vol%; (c) 1 vol%; (d) 3 vol%; (e) 5 vol%.

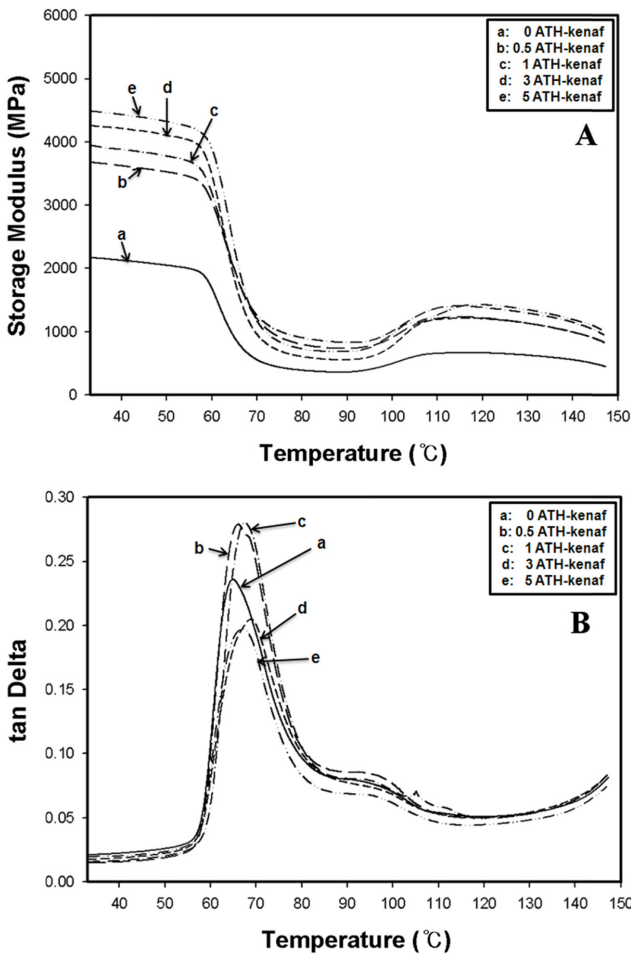
값의 증가와 함께 ATH 코팅에 의해 바이오복합재료의 탄소수율이 증가된 결과와 바이오복합재료의 분해온도가 증가하고 350 °C 이상에서 열안정성이 향상된 사실에 근거할 때, 케나프섬유에 ATH의 코팅이 바이오복합재료의 난연성 향상에 의미 있게 기여하였다고 볼 수 있다.

Figure 7은 ATH 코팅함량에 따른 바이오복합재료의 열팽창 거동을 보여주는 결과이다. ATH로 코팅하지 않은 바이오복합재료의 경우, 60~70 °C 부근까지 완만하게 증가된 치수 변화를 보여준다. 약 70 °C 이후에서 열로 인하여 급격히 팽창하는 현상이 나타났다. 50~80 °C 영역에서 전반적으로 ATH로 코팅된 바이오복합재료는 코팅되지 않은 바이오복합재료와 비슷한 열팽창 거동을 보여주었으나, ATH 코팅농도가 증가할수록 더 높은 열팽창 현상을 나타내었다. 80~120 °C 영역과 120~150 °C 영역에서 열팽창은 훨씬 더 낮게 나타났다. 이는 ATH로 코팅된 케나프섬유와 매트릭스 사이의 계면에서의 결속력이 향상되어 바이오복합재료의 열팽창 현상이 감소한 것으로 판단된다. 특히 고온에서 열팽창이 감소한 것으로 보아 ATH로 인해 열치수안정성이 더욱 향상되었다. 따라서 ATH를 이용한 섬유표면의 코팅은 바이오복합재료의 열팽창을 억제하는데도 긍정적인 효과가 있다고 여겨진다.

Figure 8은 ATH 코팅함량에 따른 바이오복합재료의 저장탄성률과 tan δ 값의 변화를 보여준다. Figure 8(A)에서 보는 바와 같이, 바이오복합재료는 상온에서 저장탄성률이 약 2300 MPa이며, 이후 약 58 °C 부근에서 급격하게 감소하기 시작하였다. 0.5 vol% ATH로 코팅한 바이오복합재료의 저장탄성률은 약 134% 정도 향상되었다. ATH로 코팅한 바이오복합재료의 저장탄성률이 상온부터 유리전이 거동이 시작하기 전인 약 60 °C 이전까지 ATH 코팅농도가 증가할수록 상승한 이유는 ATH로 코팅한 케나프섬유의 표면이 더 rough



**Figure 7.** TMA curves of kenaf/PLA biocomposites without (a) and with various ATH coating concentrations: (b) 0.5 vol%; (c) 1 vol%; (d) 3 vol%; (e) 5 vol%.

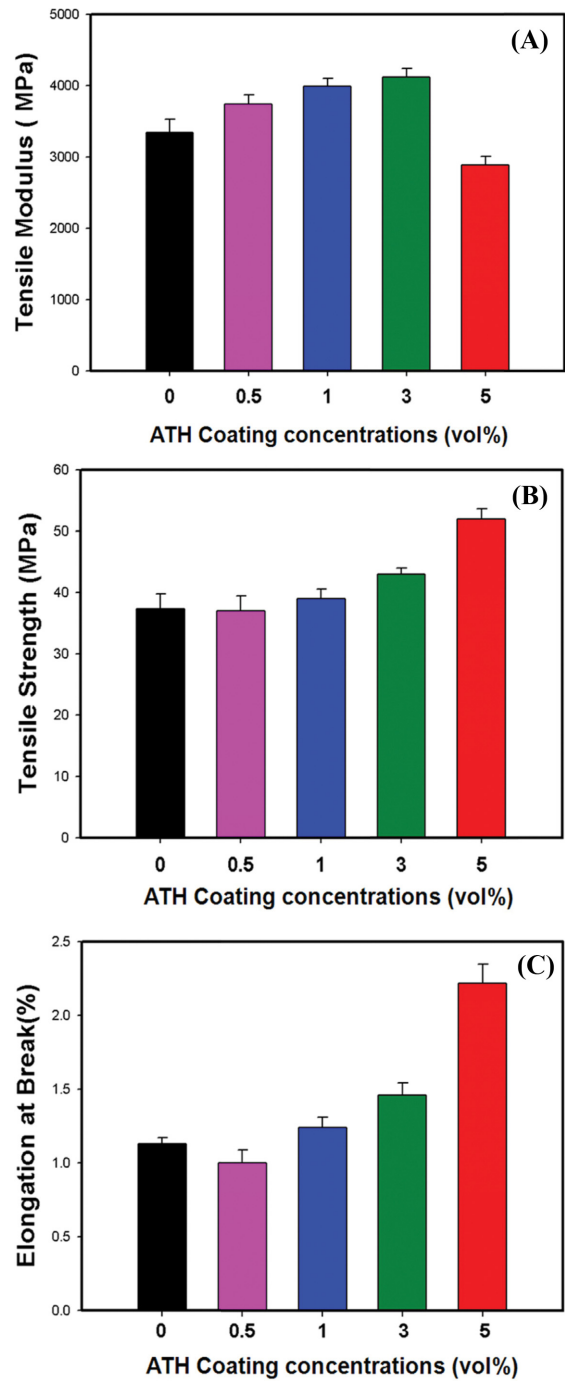


**Figure 8.** Variations of the storage modulus (A);  $\tan \delta$  (B) of kenaf/PLA biocomposites without (a) and with various ATH coating concentrations: (b) 0.5 vol%; (c) 1 vol%; (d) 3 vol%; (e) 5 vol%.

해지고 표면적도 증가하였으며, 결과적으로 케나프섬유와 PLA 매트릭스간의 계면접착력이 좋아져 섬유의 보강효과가 더 두드러지게 나타났기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 8(B)의  $\tan \delta$  곡선에 근거한 66°C 부근의 유리전이 영역에서부터 약 90°C까지 저장탄성률은 급격하게 감소되었다. ATH 코팅 여부에 관계 없이 바이오복합재료 모두 약 90°C 이상에서 저장탄성률이 다시 증가하였다. 이는 바이오복합재료의 매트릭스를 구성하고 있는 PLA의 재결정화에 기인한다고 설명할 수 있다.<sup>35</sup> ATH의 코팅농도가 3과 5 vol% 일 때  $\tan \delta$  피크의 높이가 감소하였다. 이는 ATH 코팅에 의한 바이오복합재료의 보강효과에 기인한 것으로 판단된다.

**케나프섬유/PLA 바이오복합재료의 기계적 특성.** Figure 9는 ATH 함량변화에 따른 바이오복합재료의 인장특성을 비교한 결과이다. 코팅하지 않은 바이오복합재료와 ATH로 코팅한 바이오복합재료의 인장특성은 3 vol%까지 함량이 증가함에 따라 동역학적 특성의 변화와 비슷한 경향을 보여주었



**Figure 9.** Comparisons of tensile modulus (A); strength (B); elongation at break (C) of kenaf/PLA biocomposites with various ATH coating concentrations.

으나, 5 vol%에서는 오히려 감소하였다. 코팅하지 않은 바이오복합재료의 인장탄성률은 약 3400 MPa이었다. ATH 코팅 농도가 0.5, 1, 3 vol%로 증가함에 따라 인장탄성률은 약 3740, 약 4000, 약 4100 MPa로 점차적으로 증가하다가, 5 vol%에서 약 3000 MPa로 감소하였다. Figure 2의 SEM 사진과 같

이, 케나프섬유에 ATH가 코팅되면서 섬유표면이 거칠어지고 다량의 ATH 입자들이 표면에 존재하고 있다. 이러한 입자들이 압축성형공정 과정에서 PLA수지와 용융 혼합되면서 PLA 매트릭스와 케나프섬유 사이에 기계적 상호결속을 더 잘 이루어지게 하여 섬유와 수지 사이의 계면접착력을 높여주었고, 이러한 현상이 바이오복합재료의 보강효과에 기여하였을 것으로 판단된다. 그러나 5 vol%의 경우에는 코팅하지 않은 것보다 더 낮은 인장탄성률을 보였다. 이는 상대적으로 많은 함량의 ATH 입자들이 케나프섬유 표면에 분포되면서 탄성을 향상에 중요한 역할을 하는 케나프섬유 본연의 배향성에 부정적인 영향을 주었기 때문인 것으로 예상된다.

코팅하지 않은 바이오복합재료의 인장강도는 약 38 MPa이었다. 0.5 vol% ATH로 코팅한 바이오복합재료는 코팅하지 않은 것과 유사한 값을 나타내었다. 5 vol% ATH로 코팅한 바이오복합재료의 인장강도는 약 51 MPa로 코팅되지 않은 것에 비해서 약 37.8%가 증가하였다. ATH 코팅농도가 증가할수록 인장강도가 점차적으로 증가하였는데, 이는 섬유표면을 ATH로 코팅함으로써 케나프섬유와 수지간의 기계적 상호결합이 증대되었기 때문인 것으로 해석된다.

과단신율은 코팅농도에 따라 증가하는 경향을 보여주었으며, 5 vol% ATH로 코팅된 바이오복합재료에서 가장 크게 증가하였다. 5 vol% ATH로 코팅한 바이오복합재료의 과단신율은 코팅하지 않은 것과 비교했을 때 약 91.7% 가량 증가하였다. 과단신율도 인장강도와 유사하게 복합재료의 매트릭스와 섬유의 계면에서 상호결합이 중요한 영향을 미쳤을 것으로 여겨진다. 바이오복합재료의 인장강도와 과단신율을 증대시킨다는 관점에서는 케나프섬유에 5 vol%의 ATH를 코팅하는 것이 가장 바람직하다고 여겨지나, 인장탄성률을 포함하여 전반적으로 바이오복합재료의 인장특성 향상 측면에서는 3 vol% ATH로 케나프섬유를 코팅하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

## 결 론

ATH로 코팅한 케나프섬유는 코팅하지 않은 것보다 약 370 °C 이하에서 열안정성이 낮았으며, 열수축 및 열팽창도 낮게 나타났다. ATH 코팅 유무 및 코팅농도에 따라 케나프섬유 표면의 형상은 달라지며, 코팅농도가 증가되면서 섬유 표면에 분포된 ATH 입자들에 의해 표면이 더 거칠어졌다.

ATH로 코팅한 케나프섬유/PLA 바이오복합재료의 열안정성이 코팅하지 않은 바이오복합재료보다 모든 측정온도 구간에서 더 높았으며, 80 °C 이상의 높은 온도영역에서 열팽창도 낮았다. ATH로 코팅한 바이오복합재료가 코팅하지 않은 것보다 높은 LOI 값을 나타내었으며 코팅농도가 증가할수록 LOI 값이 증가하였다. 바이오복합재료의 압축성형 시 ATH 입자가 분산된 케나프섬유 표면과 PLA 매트릭스 사이의 기

계적 상호결합력 또는 섬유-수지 계면접착력 향상을 초래하였다. 그 결과로부터 케나프섬유에 코팅된 적정 농도의 ATH가 바이오복합재료의 난연성 향상에 기여하였으며, 동역학적 열특성뿐만 아니라 인장특성의 향상에도 중요한 영향을 주었다고 결론지을 수 있다.

**감사의 글:** 본 논문은 금오공과대학교 학술연구비(중점연구과제) 지원을 받아 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.*, **276**, 1 (2000).
2. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 460 (2002).
3. J. Saharil and S. M. Sapuan, *Mater. Sci. Eng.*, **31**, 166 (2011).
4. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Taylor & Francis, New York, 2005.
5. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
6. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *J. Polym. Environ.*, **11**, 19 (2002).
7. O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, and M. Sain, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1552 (2012).
8. A. Athijayamani, R. Ganesamoorthy, K. T. Loganathan, and S. Sidhardhan, *Polym. Korea*, **40**, 1 (2016).
9. M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 424 (2008).
10. M. Boopalan, M. J. Umapathy, and P. Jenyfer, *Silicon*, **4**, 145 (2012).
11. Z. X. Zhang, J. Zhang, B. X. Lu, Z. X. Xin, C. K. Kang, and J. K. Kim, *Composites: Part B*, **43**, 150 (2012).
12. M. Sain, S. H. Park, F. Suhara, and S. Law, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 363 (2004).
13. S. O. Han, D. Cho, W. H. Park, and L. T. Drzal, *Compos. Interfaces*, **13**, 231 (2006).
14. 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).
15. D. Cho, H. S. Lee, S. O. Han, and L. T. Drzal, *Adv. Compos. Mater.*, **16**, 315 (2007).
16. H. S. Lee, D. Cho, and S. O. Han, *Marcromol. Res.*, **16**, 411 (2008).
17. D. Cho, H. S. Lee, and S. O. Han, *Compos. Interfaces*, **16**, 711 (2009).
18. D. Cho, S. B. Yoon, and L. T. Drzal, *Compos. Interfaces*, **16**, 769 (2009).
19. S. G. Ji, J. H. Hwang, D. Cho, and H.-J. Kim, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **27**, 1359 (2013).
20. D. Cho, H.-J. Kim, and L. T. Drzal, "Surface Treatment and Characterization of Natural Fiber: Effects on the Properties of Biocomposites", in *Polymer Composites: Biocomposites*, S.



- Thomas, K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda, and M. S. Sreekala, Editors, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Vol 3, Chapter 4, p 133 (2013).
21. Y. Kim, D. Cho, W. H. Park, and O. H. Kwon, *J. Biobased Mater. Bioener.*, **8**, 261 (2014).
  22. S. Matko, A. Toldy, S. Keszei, P. Anna, G. Bertalan, and G. Marosi, *Polym. Degrad. Stab.*, **88**, 138 (2005).
  23. J. Jang, H. Chung, M. Kim, and H. Sung, *Polym. Test.*, **19**, 269 (2000).
  24. M. Garcia, J. Hidalgo, I. Garmendia, and J. Carcia-Jaca, *Composites: Part A*, **40**, 1772 (2009).
  25. M. A. Cardenas, D. Garcia-Lopez, and I. Gobernado-Mitre, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 2032 (2008).
  26. M. Lee, D. Yu, Y. Kim, S. Lee, J. H. Kim, and Y. C. Lee, *Polym. Korea*, **39**, 359 (2015).
  27. ISO 4589 2, *Plastic - Determination of Burning Behaviour by Oxygen Index: Part 2: Ambient-Temperature Test*.
  28. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, and Ph. Dubois, *Mater. Sci. Eng. R*, **63**, 100 (2009).
  29. A. F. Grand and C. A. Wilkie, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, 2000.
  30. D. Cho, S. B. Yoon, and L. T. Drzal, *Compos. Interf.*, **16**, 769 (2009).
  31. S. G. Ji, D. Cho, W. H. Park, and B. C. Lee, *Macromol. Res.*, **18**, 919 (2010).
  32. Y. H. Han, S. O. Han, D. Cho, and H. I. Kim, *Compos. Interfaces*, **14**, 559 (2007).
  33. Y. Woo, MS Thesis, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea (2013).
  34. R. Auras, L. T. Kim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Wiley & Sons, New York, 2010.
  35. D. B. Dittenber and H. V. S. Gangarao, *Composites: Part A*, **43**, 1419 (2012).