

## 폐실크/폐양모/PBS 하이브리드 바이오복합재료의 열적, 기계적 특성에 미치는 폐섬유 함량의 영향

이휘용 · 조동환<sup>†</sup>

금오공과대학교 고분자공학과

(2017년 2월 7일 접수, 2017년 2월 23일 수정, 2017년 2월 25일 채택)

### Influence of Waste Fiber Content on the Thermal and Mechanical Properties of Waste Silk/Waste Wool/PBS Hybrid Biocomposites

Hwi Yong Lee and Donghwan Cho<sup>†</sup>

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

(Received February 7, 2017; Revised February 23, 2017; Accepted February 25, 2017)

**초록:** 본 연구에서는 poly(butylene succinate) (PBS) 대비 폐섬유 함량을 10 wt%부터 40 wt%까지 달리하여 폐실크/폐양모/PBS 하이브리드 바이오복합재료를 압출공정과 사출공정을 통해 제조하였다. 폐섬유는 중량기준으로 40% 폐실크와 60% 폐양모로 구성되었다. 비교를 위하여 neat PBS 샘플도 바이오복합재료와 동일한 성형공정 조건에서 제조되었다. 바이오복합재료의 열안정성, 열팽창, 열변형온도, 동역학적 열특성과 같은 열적 특성뿐만 아니라, 인장특성, 굴곡특성과 같은 기계적 특성도 폐섬유 함량에 크게 의존하였다. 바이오복합재료의 열적 특성 및 기계적 특성은 동물성 천연섬유인 실크와 양모로 구성된 폐섬유의 강화효과에 의해 크게 향상되었으며, 특성 향상에 가장 적절한 폐섬유 함량은 30 wt%인 것으로 조사되었다. 본 연구를 통해 산업용 폐섬유(폐실크, 폐양모)가 바이오복합재료 분야에 적용이 가능할 수 있음을 제시하였다.

**Abstract:** Waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites with various waste fiber contents from 10 to 40 wt%, against to poly(butylene succinate) (PBS), were processed by extrusion and injection molding technique. The waste fiber consisted of 40% waste silk and 60% waste wool by weight. Neat PBS samples were prepared under the corresponding processing condition for comparison. Not only the thermal properties such as thermal stability, thermal expansion, heat deflection temperature, dynamic mechanical thermal properties of the biocomposites, but also the mechanical properties such as tensile and flexural properties strongly depended on the waste fiber content. The thermal and mechanical properties of the biocomposite were considerably increased due to a reinforcing effect of the waste fiber, which consisted of animal-based natural fibers, silk and wool, and the property improvement was obtained with 30 wt% waste fiber. This study suggests that industrial waste fiber has some potential for applying to a biocomposite material.

**Keywords:** hybrid biocomposites, silk, wool, waste fiber, poly(butylene succinate), thermal properties, mechanical properties, processing.

## 서 론

석유기반 플라스틱 사용의 증가와 이산화탄소 배출량의 증가같은 환경문제로 인해 학계와 산업계에서 지속가능한 친환경 바이오플라스틱에 대한 관심이 점점 높아지고 있다.<sup>1-3</sup> 대표적인 바이오플라스틱으로는 폴리락트산(poly(lactic acid), PLA), 폴리부틸렌숙시네이트(poly(butylene succinate), PBS)

가 있다. PLA의 기계적 특성은 PBS보다 높으나, 충격에 약하고 열변형온도가 낮다는 단점이 있다. PBS는 섬유, 필름, 시트, 용기 등에 쓰이는 바이오플라스틱 소재이며, 용융온도가 비교적 낮아 압출공정과 사출공정이 모두 용이하다. 그리고 PBS는 PLA보다 유연하여 기계적 특성은 상대적으로 낮으나 잘 깨지지 않고 열변형온도가 높다는 장점을 지니고 있다.<sup>4,5</sup> 따라서 PBS의 기계적 특성과 함께 열적 특성이 더욱 향상될 수 있다면 매우 고무적인 것이다. 이를 위해 PBS를 천연섬유로 보강하여 기계적, 열적 특성을 향상시키는 동시에 친환경 특성을 유지하고, 경량화를 도모하는 바이오복합

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

E-mail: dcho@kumoh.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

재료에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다.<sup>6-10</sup> 또한 다관능성 단량체를 도입하여 최적 조건에서 전자빔조사 공정을 통하여 PBS와 같은 생분해성 고분자를 가교시켜 물성 증대를 꾀하는 연구결과도 보고된 바 있다.<sup>11,12</sup>

생분해성 고분자는 환경친화성, 가격, 성형성, 경량성, 물성 등 여러 측면을 고려하여 종종 천연섬유와 함께 바이오복합재료(biocomposite) 형태로 제조되고, 연구되어 왔다.<sup>13,14</sup> 바이오복합재료에는 그 동안 양마(kenaf), 황마(jute), 아마(flax) 등과 같은 셀룰로오스계 식물성 천연섬유가 주로 사용되었다.<sup>15-18</sup> 식물성 천연섬유는 공급자원이 풍부하고 값이 저렴한 장점이 있으나, 섬유의 형태, 직경과 단면이 섬유마다 일정하지 않고, 친수성 표면을 지니고 있어 소수성 고분자수지와 의 계면접착에 불리한 점이 있다.<sup>18</sup> 반면, 실크(silk)와 양모(wool)와 같은 단백질 기반의 동물성 천연섬유는 공급이 풍부하지 않아 가격이 비싸다는 단점이 있으나, 섬유의 직경과 형상이 비교적 일정하고, 기계적인 특성이 우수한 장점이 있다.<sup>4,19</sup> 특히 실크섬유의 경우에는 연속섬유가 가능하고, 우수한 물성과 응용성이 강조되면서 바이오복합재료 분야를 포함한 여러 학문분야에서 다양한 연구가 수행되어 왔다.<sup>4,19-21</sup> 양모는 실크에 비해 가격이 저렴하여 종종 실크와 혼합하여 쓰이기도 한다. 양모는 실크에 비해 열안정성과 기계적 성질이 떨어지지만 보강섬유 역할을 할 수 있는 물성을 지니고 있어, 이에 대한 논문도 보고된 바 있다.<sup>22-24</sup>

실크와 양모같은 동물성 천연섬유는 기존의 섬유강화 복합재료의 보강재로 널리 사용되고 있는 유리섬유의 대체소재로서도 잠재력을 지니고 있으나, 셀룰로오스계 천연섬유보다 가격이 비교적 비싸다는 문제점을 지니고 있다. 다행히 실크와 양모를 이용하여 제직공정을 수행하는 산업현장에서 폐실크(waste silk)와 폐양모(waste wool)로 구성된 폐섬유(waste fiber)가 산업폐기물로 얻어지고 있어, 이에 대한 새로운 용도를 모색하고 있다. 이러한 저가의 폐섬유를 바이오복합재료의 보강섬유에 적용하여 물성 증대를 꾀할 수 있다면, 향후 새로운 친환경 경량 바이오복합재료 분야에서의 응용가능성도 기대할 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 생분해성 고분자의 물성을 향상시키기 위한 일환으로 동물성 천연섬유인 실크와 양모로 이루어진 폐섬유가 바이오복합재료의 보강섬유로서의 응용 가능성 여부를 타진하는 것이다. 이를 위해 성형가공성이 우수한 PBS수지에 압출공정을 통해 폐섬유를 도입하여 얻어진 펠렛(pellet)을 사용하여 사출공정을 통해 여러 가지 섬유/수지 함량비를 갖는 폐실크/폐양모/PBS 하이브리드 바이오복합재료를 제조하였다. 아울러, 하이브리드 복합재료의 열안정성, 열팽창, 열변형온도, 동역학적 열특성과 같은 열적 특성과 인장특성, 굴곡특성과 같은 기계적 특성을 다양하게 조사하여, 폐실크와 폐양모로 구성된 폐섬유의 함량변화가 PBS 기반 바이오복합재료의 특성에 미치는 영향을 탐구하였다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에 사용한 폐실크와 폐양모는 이를 사용하여 직물을 제조하는 제직과정에서 발생하는 스크랩(scrap)으로부터 얻어진 천연섬유로, 이를 한국실크연구원으로부터 공급받아 후처리 없이 그대로 사용하였다. 폐실크와 폐양모가 중량 기준으로 4:6 비율로 혼합된 하이브리드 섬유 형태의 폐섬유를 바이오복합재료 제조에 사용하였다. 폐섬유는 단섬유 형태이며, 평균길이는 약 50~100 mm이었다. 누에고치(silkworm cocoons)로부터 방사된 실크섬유(*Bombyx mori*)는 Figure 1에 묘사된 바와 같이, 외부층의 세리신(sericin)이 내부층인 피브로인(fibroin)을 감싸고 있는 형태의 단백질 기반 천연섬유다. 실크 피브로인은 세리신층이 정련(degumming) 공정에 의해 제거된 것으로 결정성을 지니고 있는 섬유이다. 본 연구에서 사용된 폐실크는 실크 피브로인 성분으로 이루어진 것이다. 양모는 양의 표피를 덮고 있는 섬유이며, 주로 케라틴(keratin)이라는 단백질로 구성되어 있다.

열가소성 지방족 폴리에스터수지인 PBS 펠렛을 S-EnPol사(G4560-J, 대한민국)로부터 구입하여 바이오복합재료의 매트릭스수지로 사용하였다. Figure 2는 PBS에 대한 화학구조를 보여준다. 사용한 PBS펠렛의 용융흐름지수(melt flow index)는 20~30 g/10 min으로 압출공정과 사출공정에 용이하며 상온에서는 백색을 띤다. 제조사에서 제공한 정보에 의하면, PBS의 비중은 1.26. 유리전이온도는 -35 °C, 결정화온도는 90~100 °C, 그리고 용융온도는 115 °C이다. PBS는 공기 중에서 수분을 흡수할 수 있어, 수분이 흡수된 상태로 사용하면

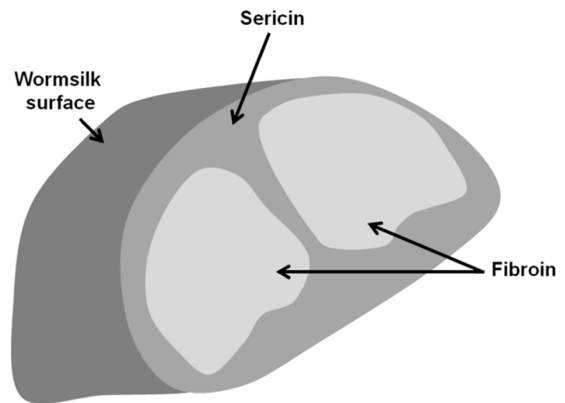


Figure 1. Internal structure of wormsilk fiber.

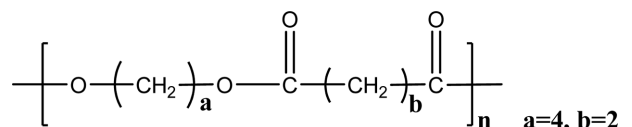


Figure 2. Chemical structure of poly(butylene succinate).

성형가공 시 가수분해가 일어나 분자 사이의 결합이 끊어져 분자량이 낮아지기 때문에 PBS의 기계적 특성이 저하되는 원인을 제공할 수 있다. 따라서 PBS 펠렛은 80 °C의 건조오븐에서 4시간 이상 건조한 후 사용하였다.

**페실크/폐양모/PBS 하이브리드 바이오복합재료의 제조.**

페실크와 폐양모가 중량기준 4:6 비율로 혼합된 폐섬유가 PBS 매트릭스 내에 무질서하게 배향된 무질서한(random) 형태의 바이오복합재료를 압출공정과 사출공정을 통해 제조하였다. 압출공정은 LG사(대한민국)에서 제작된 modular intermeshing co-rotating 방식의 이축압출기(twin-screw extruder, L/D 42, 이축스크류 직경 30 mm, BT-30-S2-421모델)를 사용하여 PBS 수시간의 컴파운딩이 원활하게 이루어질 수 있도록 공정조건을 설정하여 수행하였다. 압출공정 전 폐섬유를 80 °C의 건조오븐에서 4시간 이상 건조하였다. 호퍼(hopper)를 통해 압출기 내부로 PBS펠렛과 섬유의 공급이 원활하게 이루어질 수 있도록 적정량의 50~100 mm 길이의 폐섬유와 PBS펠렛을 교대로 투입하였다. 압출기 내부의 배럴(barrel) 온도는 배럴 전반부에 100 °C부터 후반부에 160 °C까지 배럴구간마다 10 °C 간격으로 증가시켰다. 공정에 사용한 스크류속도는 100 rpm이었다. 압출물이 원활하게 토출될 수 있도록 다이(die)를 제거한 상태에서 공정을 수행하였다. 수냉식 경로를 거친 토출물은 펠렛타이저(pelletizer)를 통해 일정길이의 절단하여 폐섬유/PBS 펠렛을 제조하였다. 사출공정은 동신유압사(대한민국)에서 제작된 PRO-WD 80 모델의 사출성형기를 이용하여 수행하였다. 사출기 내부의 배럴온도는 배럴 전반부에 140 °C부터 후반부에 170 °C까지 배럴구간마다 10 °C 간격으로 증가시켰다. 사출압력은 100 kg/cm<sup>2</sup>이었다. 사출공정으로부터 시험분석에서 필요로 하는 각종 바이오복합재료 시편을 다양한 형태로 얻을 수 있었으며, 각 분석 시 사출된 각 바이오복합재료의 가장자리는 손질하여 사용하였다. 바이오복합재료의 폐섬유(페실크+폐양모) 함량은 중량기준으로 각각 0, 10, 20, 30, 40%이었다.

**열안정성 분석.** 바이오복합재료의 열안정성과 열분해 거동은 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA Q500, TA Instruments, USA)를 사용하여 조사하였다. 약 8~10 mg의 시료를 알루미나 팬(alumina pan)에 넣고 600 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 질소분위기 하에서 분석을 수행하였다.

**열팽창거동 분석.** 바이오복합재료의 열팽창 거동과 열팽창계수는 열기계분석기(thermomechanical analyzer, TMA 2940, TA Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다. 바이오복합재료 시편의 크기는 가로 5 mm, 세로 5 mm, 두께 3.00 mm이었다. Macro-expansion mode의 프로브(probe)를 사용하여 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 100 °C까지 분석을 수행하였다.

**열변형온도 분석.** 열변형온도측정기(heat deflection temperature tester, Model 603, Tinius Olsen, USA)를 사용하여 바

이오복합재료의 열변형온도를 측정하였다. 시편의 크기는 가로 125 mm, 세로 12.5 mm, 두께 5 mm이었다. ASTM D648 규정에 의거하여 3-point bending mode를 사용하여 10 °C/min의 승온속도에서 0.455 MPa의 하중 하에서 시편에 0.254 mm 변형이 발생할 때의 온도를 측정하였다.

**동역학적 열특성 분석.** 바이오복합재료의 저장탄성률과 tan δ의 변화는 동역학분석기(dynamic mechanical analyzer, DMA Q800, TA Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다. 시편의 크기는 길이 63.5 mm, 너비 12.5 mm, 두께 3.00 mm이었다. Dual cantilever mode를 사용하여 액체질소 분위기의 -60~100 °C의 온도영역에서 진폭 0.1 mm, 진동수 1 Hz, 승온속도 2 °C/min 조건에서 분석을 수행하였다.

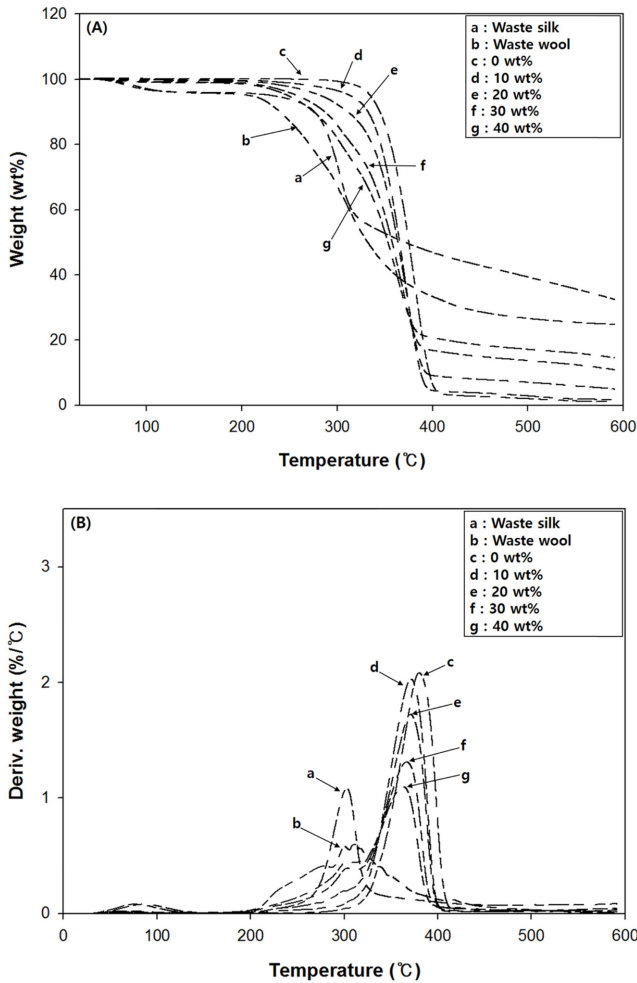
**인장시험.** 바이오복합재료의 인장탄성률과 인장강도는 만능시험기(universal testing machine, AG-50kNX 모델, Shimadzu, Japan)를 사용하여 ASTM D638M 규정에 의거하여 dog-bone 형태의 시편을 사용하여 측정하였다. 50 kN의 load cell을 사용하여 50 mm/min의 crosshead speed 조건에서 시험을 수행하였다. 각 바이오복합재료당 10개 시편의 평균값으로부터 인장탄성률과 인장강도를 구하였다.

**굴곡시험.** 바이오복합재료의 굴곡탄성률과 굴곡강도는 만능시험기(universal testing machine, AG-50kNX 모델, Shimadzu, Japan)를 사용하여 ASTM D790M 규정에 의거하여 3점 굴곡시험 방법으로 측정하였다. Span-to-depth ratio는 32:1이었으며, 50 kN의 load cell을 사용하여 5.1 mm/min의 crosshead speed 조건에서 시험을 수행하였다. 각 바이오복합재료당 10개 시편의 평균값으로부터 굴곡탄성률과 굴곡강도를 구하였다.

**파단면 관찰.** 바이오복합재료의 파단면은 주사전자현미경(SEM, JSM 6380, JEOL, Japan)을 사용하여 10 kV 조건에서 secondary electron image(SEI) 모드로 관찰하였다. SEM 관찰 전 모든 시편은 백금으로 코팅하였다.

**결과 및 토론**

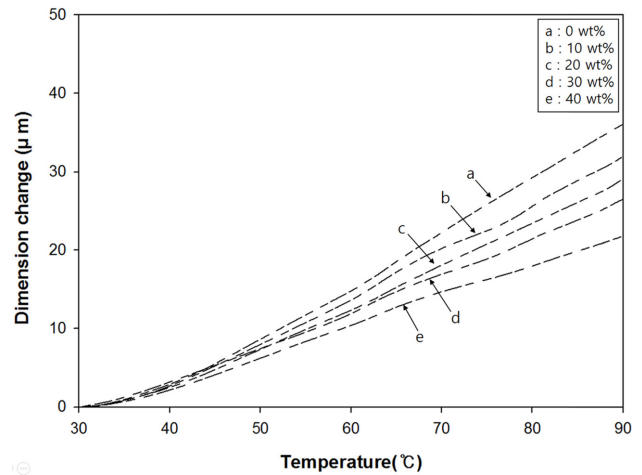
**열안정성.** Figure 3은 페실크(a), 폐양모(b), neat PBS(c) 그리고 페실크와 폐양모가 중량비 기준 4:6으로 혼합된 폐섬유의 함량변화에 따른 하이브리드 바이오복합재료(d-g)의 열안정성을 보여주는 TGA(A)와 DTG(B) 결과이다. 페실크와 폐양모는 약 100 °C 이하에서 섬유 내부의 수분이 제거되면서 약간의 중량감소가 일어났다. 페실크는 약 200 °C 이후부터 열분해가 시작되어서 약 300 °C 부근에서 가장 빠른 중량감소를 나타내었다. 300 °C 이후에 중량이 서서히 감소하면서 600 °C에서 약 32%의 잔여중량을 나타내었다. 폐양모는 200 °C 이후부터 페실크보다 더 큰 폭으로 중량감소가 발생하며, 300 °C 부근에서 가장 빠르게 중량이 감소하다가 이후 서서히 감소하며, 600 °C에서 약 25%의 잔여중량을 나타내



**Figure 3.** TGA(A) and DTG(B) curves for waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites with various waste fiber contents.

었다. Neat PBS의 초기 중량감소는 약 280 °C 부근에서 시작되어, 330 °C 이후에 급격한 중량감소를 보이며, 380 °C에서 중량감소가 가장 빠르게 발생하고, 약 400 °C에서 거의 대부분의 중량이 감소되었다.

바이오복합재료의 초기 중량감소는 약 200 °C 부근에서 일어나고, DTG 곡선으로부터 약 300 °C 부근에서 중량이 빠르게 감소되었음을 알 수 있다. 이는 폐실크와 폐양모 각각의 분해거동이 반영된 결과이다. 바이오복합재료는 폐섬유 함량에 관계없이 약 370 °C에서 가장 빠른 중량감소를 나타내었고, 분해 후 600 °C에서의 잔여중량은 폐섬유 함량에 따라 약 2~15% 범위에서 증가하였다. 약 400 °C 이전에서 바이오복합재료의 열안정성은 이 온도영역에서 상대적으로 안정한 PBS 매트릭스의 영향으로 인하여 폐섬유 함량이 낮을수록 높았으며, 400 °C 이후에서는 이 온도영역에서 상대적으로 열적으로 안정한 천연섬유의 영향을 받아 폐섬유 함량이 높을수록 증가하였다. 그리고 바이오복합재료의 열안정성에는 폐



**Figure 4.** TMA curves for waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites with various waste fiber contents.

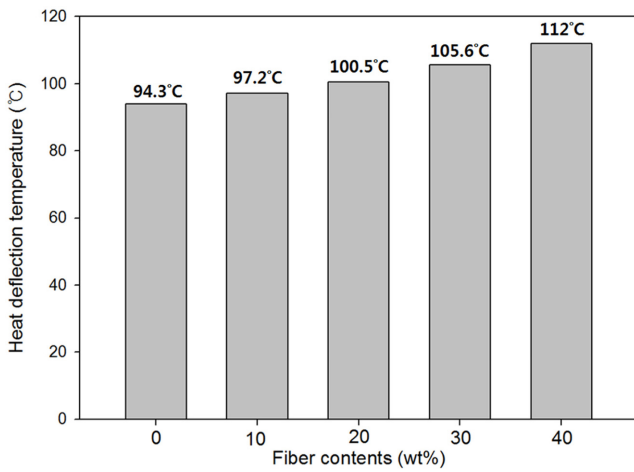
**Table 1.** CTE Values in Different Temperature Regions for Waste Silk/Waste Wool/PBS Hybrid Biocomposites with Various Waste Fiber Contents

| Waste fiber content in biocomposites | 40~60 °C ( $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ) | 60~80 °C ( $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ) |
|--------------------------------------|---|---|
| 0 wt%                                | 1.94                                    | 2.25                                    |
| 10 wt%                               | 1.76                                    | 1.89                                    |
| 20 wt%                               | 1.60                                    | 1.79                                    |
| 30 wt%                               | 1.43                                    | 1.58                                    |
| 40 wt%                               | 1.28                                    | 1.10                                    |

실크가 폐양모보다 다소 더 높게 기여하였다고 여겨진다.

**열팽창특성.** Figure 4는 폐섬유 함량에 따른 바이오복합재료의 열팽창특성을 측정된 결과를 보여준다. Neat PBS(a)와 바이오복합재료(b-e) 모두 30~100 °C 영역에서 온도증가에 따라 팽창하는 거동을 보였으며, 폐섬유 함량의 증가에 따라 열팽창이 감소하였다. Neat PBS와 바이오복합재료에 대한 열치수안정성(thermo-dimensional stability)을 비교하기 위해 상대적으로 낮은 온도영역(40~60 °C)과 높은 온도영역(60~80 °C) 두 영역으로 나누어 TMA 곡선의 기울기와 시편의 초기길이로부터 선형 열팽창계수(coefficient of thermal expansion: CTE)를 구하여 Table 1에 나타내었다. 낮은 온도영역과 높은 온도영역 모두 폐섬유 함량이 높아질수록 열팽창계수가 감소하였다. 이는 온도증가에 따라 폐실크와 폐양모가 열적으로 수축하는 경향을 나타내었기 때문이다. 바이오복합재료가 neat PBS보다 상대적으로 낮은 열팽창계수를 보이는 것은 폐섬유의 열팽창거동이 반영된 결과라고 해석된다. 따라서 폐실크 함량의 증가는 하이브리드 바이오복합재료의 열치수안정성에 긍정적인 효과가 있는 것으로 판단된다.

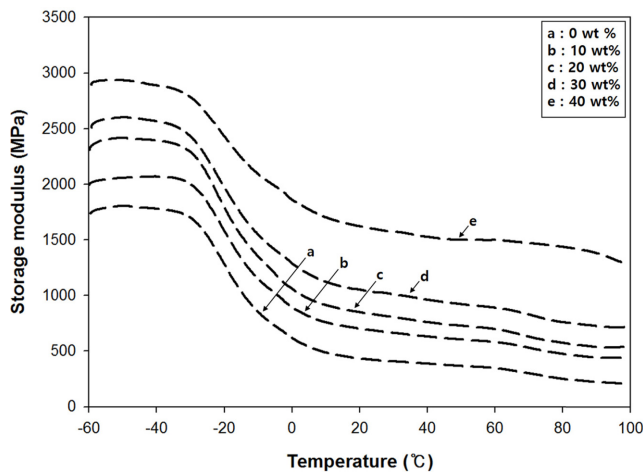
**열변형온도.** Figure 5는 바이오복합재료의 열변형온도를 측



**Figure 5.** HDT values measured for waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites with various waste fiber contents.

정한 결과이다. Neat PBS(0%)의 열변형온도는 94.3°C이며, 폐섬유 함량이 10 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 열변형온도가 neat PBS 대비 약 18°C 증가하였다. 이어서 기계적 특성에 미치는 폐섬유 보강효과에서 보여주는 바와 같이, 폐섬유에 의한 보강효과가 3점 굴곡하중이 일정하게 가해지는 조건에서 측정되는 열변형온도 상승에 기여했을 것으로 판단된다. 아울러, PBS보다 열치수안정성과 열안정성이 상대적으로 높은 폐섬유의 도입이 바이오복합재료의 열변형온도 증가에 긍정적인 효과를 나타낸 것으로 해석된다.

**동역학적 열특성.** Figure 6은 폐섬유의 함량에 따른 바이오복합재료의 저장탄성률을 측정된 결과이다. Neat PBS(a)와 바이오복합재료(b-e) 모두에서 -30°C 부근에서 발생한 유리전이현상에 의해 두드러진 저장탄성률의 감소가 나타났다. Table 2는 저온영역 -30°C와 상온 25°C에서 각각의 저장탄



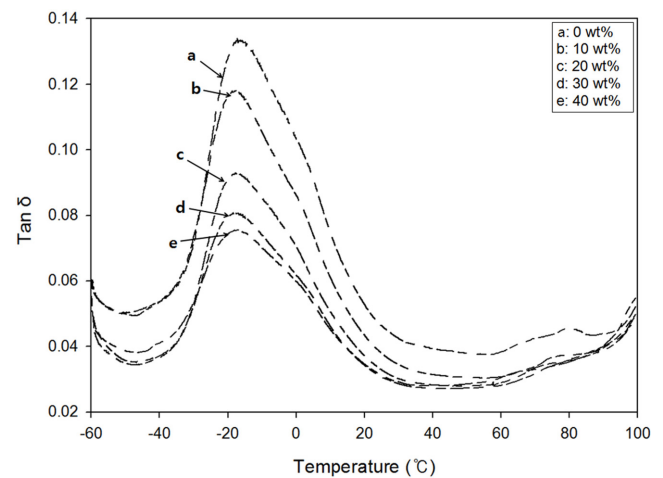
**Figure 6.** Variations of the storage modulus for waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites with various waste fiber contents.

성률 값을 정리한 것이다. Neat PBS는 -30°C에서 저장탄성률은 1714 MPa이었으며, 바이오복합재료는 폐섬유 함량이 10, 20, 30, 40 wt%로 증가함에 따라 저장탄성률이 점차적으로 증가하여 각각 2017, 2308, 2453, 2800 MPa의 값을 나타내었다. 25°C에서의 저장탄성률도 유사하게 neat PBS는 418 MPa의 값을 보였으며, 폐섬유 함량이 증가함에 따라 저장탄성률이 점차적으로 증가하였다. 이러한 결과는 PBS의 강직성(stiffness)이 폐섬유의 보강효과에 의해 크게 증가했음을 의미한다. 따라서 폐섬유 함량의 증가가 바이오복합재료의 탄성률 향상 및 기계적 보강효과에 매우 고무적임을 알 수 있다.

Figure 7은 neat PBS와 바이오복합재료의 온도에 따른 tan δ 피크의 변화를 나타낸 것이다. Neat PBS와 바이오복합재료는 약 -17°C에서 유리전이현상에 의해 tan δ 곡선의 급격한 변화가 관찰되었다. 바이오복합재료에서 피크크기는 neat PBS에 비해 크게 감소하였으며, 폐섬유 함량이 증가함에 따라 피크크기는 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 PBS 매트릭스에 폐섬유의 보강효과로 인해 바이오복합재료의 강직성이 증가되고, 손실탄성률보다 저장탄성률이 증가했기 때문인 것으로 해석된다.

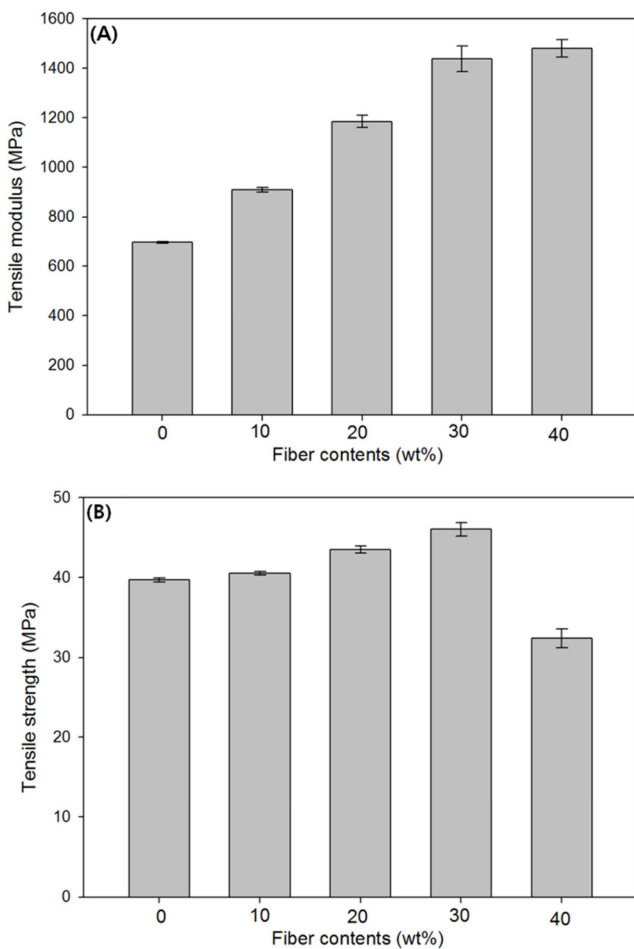
**Table 2.** Storage Moduli at -30°C and 25°C of Waste Silk/Waste Wool/PBS Hybrid Biocomposites with Various Waste Fiber Contents

| Waste fiber content in biocomposites | at -30°C (MPa) | at 25°C (MPa) |
|--------------------------------------|----------------|---------------|
| 0 wt%                                | 1714           | 418           |
| 10 wt%                               | 2017           | 680           |
| 20 wt%                               | 2308           | 824           |
| 30 wt%                               | 2453           | 1025          |
| 40 wt%                               | 2800           | 1592          |



**Figure 7.** Tan δ variations for waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites with various waste fiber contents.

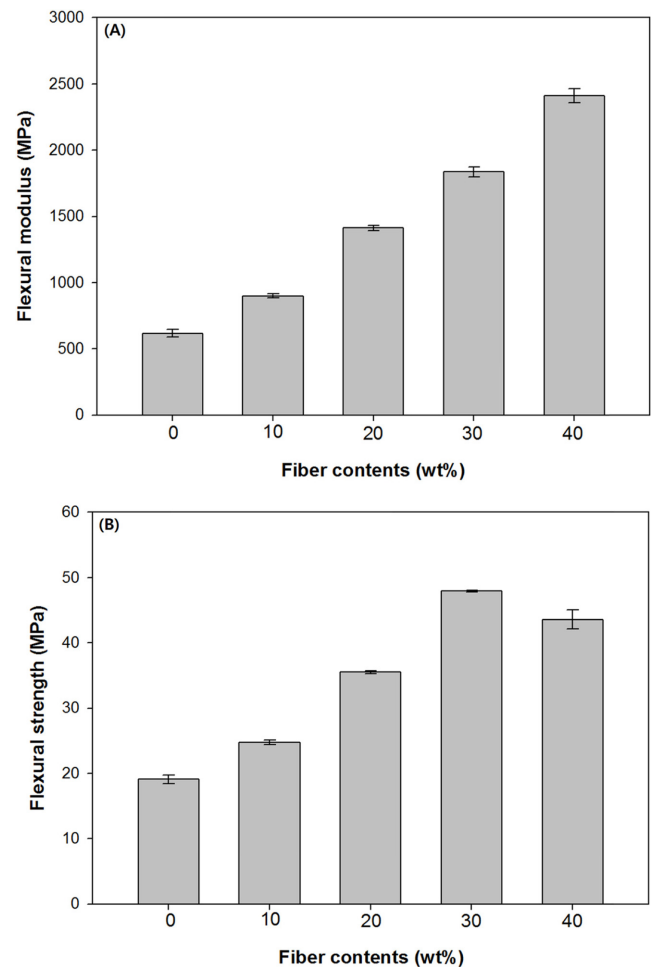
**인장특성.** Figure 8은 neat PBS(0%)와 폐섬유 함량에 따른 바이오복합재료의 인장탄성률과 인장강도를 측정된 결과이다. Neat PBS의 인장탄성률은 697 MPa의 값을 나타내며, 폐섬유의 함량이 10 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 보강효과에 의해 바이오복합재료의 인장탄성률은 909, 1185, 1438, 1480 MPa로 점차적으로 증가하여 최대 약 112% 증가되었다. 이러한 결과는 앞서 분석한 저장탄성률의 증가 경향과 일치한다. 바이오복합재료의 인장강도는 폐섬유 함량이 10 wt%에서 30 wt%로 증가하면서 40 MPa에서 46 MPa로 증가하였으나, 40 wt%에서는 32 MPa로 neat PBS의 인장강도보다 오히려 낮은 값을 나타냈다. 이는 폐섬유 함량 30 wt%까지는 보강효과가 반영되었으나, 비교적 높은 함량의 40 wt%에서는 폐섬유와 PBS 컴파운딩 시 압출기 배럴 내 스크류에 의해 섬유에 가해지는 전단력이 커지면서 발생한 폐섬유의 손상에 의한 미세결함 때문에 인장강도가 감소한 것으로 해석된다. 또한 높은 함량의 40 wt%에서 폐섬유와 PBS 사이에



**Figure 8.** A comparison of tensile modulus (A); strength (B) of waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites with various waste fiber contents.

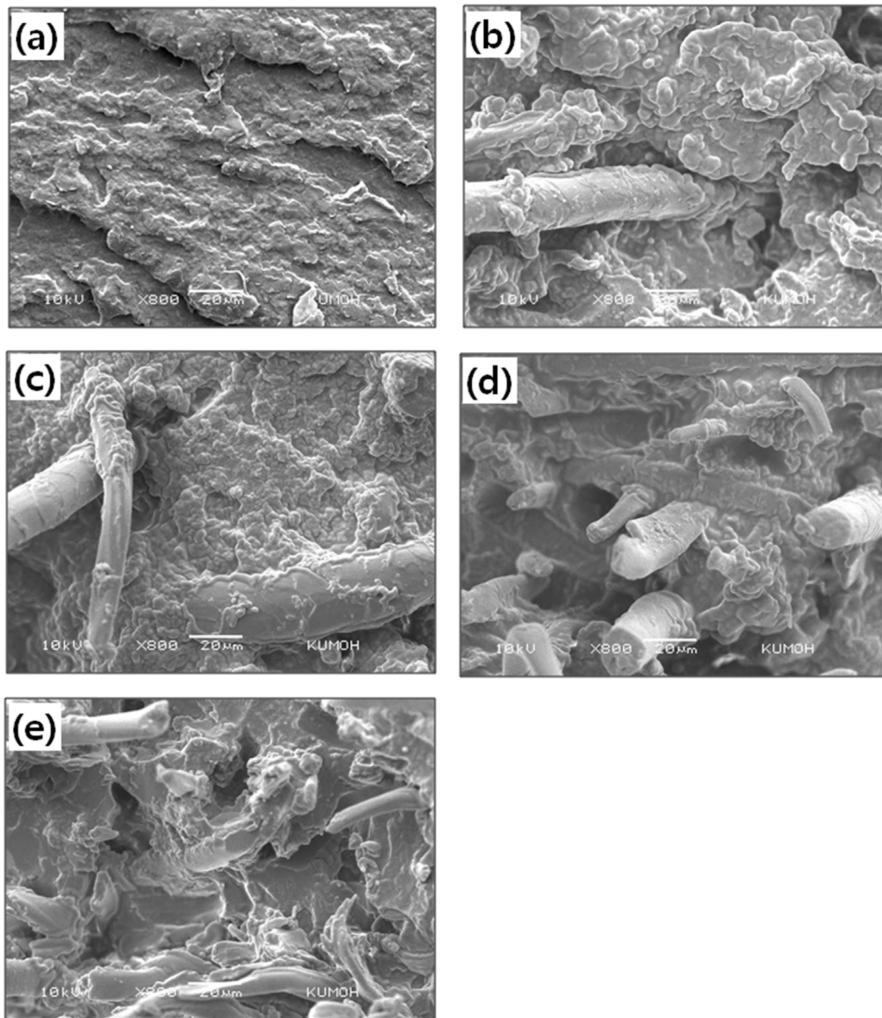
충분히 혼합되지 않은 부분에 존재하는 보이드(void)도 인장강도 감소에 영향을 주었을 것으로 여겨진다. 그러나 섬유의 미세결합이나 보이드에도 불구하고, 섬유배향 효과로 인해 바이오복합재료의 인장탄성률 값은 40 wt%에서도 증가한 것으로 판단된다.

**굴곡특성.** Figure 9는 neat PBS와 바이오복합재료의 굴곡탄성률과 굴곡강도를 측정된 결과이다. Neat PBS의 굴곡탄성률은 616 MPa의 값을 나타내었으며, 폐섬유 함량이 10 wt%에서 40 wt%로 높아짐에 따라 바이오복합재료의 굴곡탄성률은 898 MPa에서 2409 MPa로 약 290%가 증가되었다. 이는 앞서 보여준 저장탄성률과 인장탄성률의 증가 경향과 유사하며, 폐섬유 함량의 증가에 의한 보강효과로 설명할 수 있다. 바이오복합재료의 굴곡강도는 폐섬유가 10 wt%에서 30 wt%로 증가함에 따라 각각 19 MPa에서 47 MPa로 증가하였지만, 40 wt%에서는 43 MPa로 감소하였다. 이는 앞서 인장강도의 변화에서 언급한 설명과 같이, 비교적 높은 폐섬유 함량인



**Figure 9.** A comparison of flexural modulus (A); strength (B) of waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites with various waste fiber contents.





**Figure 10.** SEM images ( $\times 800$ ) of the fractured surfaces of waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites with various waste fiber contents: (a) 0 wt%; (b) 10 wt%; (c) 20 wt%; (d) 30 wt%; (e) 40 wt%.

40 wt%에서 압출공정 시 폐섬유에 가해지는 전단력에 의한 섬유의 손상과 폐섬유와 PBS 사이에 보이드의 존재가 바이오복합재료 굴곡강도의 감소에 영향을 주었다고 판단된다.

**파단면 관찰.** Figure 10은 neat PBS(a)와 폐섬유 함량에 따른 바이오복합재료(b-e)의 파단면을 800배 배율에서 관찰한 SEM 사진이다. 유연한(ductile) 성질을 갖는 neat PBS의 파단면은 거친(rough) 양상을 보여주었다. 반면, 바이오복합재료에서는 폐섬유 함량이 증가할수록 파단면에 노출되어 있는 폐섬유의 양이 증가하고, 무질서하게 분포되어 있는 섬유 주변에 매트릭스수지가 치밀하게 결속되어 있음을 볼 수 있다. 이와 같이 바이오복합재료를 구성하고 있는 폐섬유와 PBS 매트릭스 사이의 결속이 열팽창저항성, 열변형온도, 저장탄성률, 인장특성 및 굴곡특성의 향상에 기여하였을 것으로 해석된다. 그러나 폐섬유 함량이 40 wt%인 경우(e)에는 섬유와 매트릭스 사이에 부분적으로 미세 보이드가 존재하고 있음이

관찰되었으며, 이들이 40 wt%에서 인장강도와 굴곡강도의 저하를 야기하였을 것으로 판단된다.

## 결 론

폐실크와 폐양모가 4:6의 중량비로 혼합된 폐섬유 함량이 0~40 wt%인 여러 가지 폐실크/폐양모/PBS 하이브리드 바이오복합재료를 압출공정과 사출공정을 통해 제조하였다. 바이오복합재료는 폐섬유 함량이 증가할수록 PBS보다 상대적으로 열안정성이 낮은 폐실크와 폐양모에 의해 초기분해온도는 감소하였으나, 약 400 °C 이후에 폐섬유의 높은 열안정성으로 인해 잔여중량은 증가하였다. 바이오복합재료의 열팽창은 폐섬유 함량이 증가함에 따라 감소하였고, 열변형온도, 저장탄성률, 인장탄성률, 굴곡탄성률은 점차적으로 증가하였으나, 40 wt%인 경우에 인장강도와 굴곡강도는 감소하였다. 결과적

으로 바이오복합재료의 열적 특성과 기계적 특성은 동물성 천연섬유인 실크와 양모로 구성된 폐섬유의 강화효과에 의해 크게 향상되었으며, 특성 향상에 가장 적절한 폐섬유 함량은 30 wt%인 것으로 조사되었다.

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

## 참 고 문 헌

1. N. H. Park, D. H. Kim, C. M. Kim, E. Jeong, and J. W. Lee, *Biomater. Res.*, **17**, 41 (2013).
2. W. K. Lee, B. C. Cho, and H. J. Jeon, *KIC News*, **15**, 1 (2012).
3. J. G. Jegal, *KIC News*, **15**, 21 (2012).
4. S. M. Lee, D. Cho, W. H. Park, S. G. Lee, S. O. Han, and L. T. Drzal, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 647 (2005).
5. S. O. Han, D. Cho, W. H. Park, and L. T. Drzal, *Compos. Interf.*, **13**, 231 (2006).
6. Y. H. Feng, D. W. Zhang, J. P. Qu, H. Z. He, and B. P. Xu, *Polym. Test.*, **30**, 124 (2011).
7. G. Dorez, A. Taguet, L. Ferry, and J. M. Lopez-Cuesta, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 87 (2013).
8. L. Liu, J. Yu, L. Cheng, and X. Yang, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 90 (2009).
9. Y. Kim, O. H. Kwon, W. H. Park, and D. Cho, *Adv. Compos. Mater.*, **22**, 437 (2013).
10. B. K. Kim, O. H. Kwon, W. H. Park, and D. Cho, *Macromol. Res.*, **24**, 734 (2016).
11. B. K. Kim, D. Cho, O. H. Kwon, W. H. Park, and J.-H. Lee, *Mater. Design*, **87**, 428 (2015).
12. D. Cho, Y. J. Jang, and J.-H. Choi, *J. Biobased Mater. Bioener.*, **8**, 130 (2014).
13. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 460 (2002).
14. J. H. Shim, D. Cho, and J. S. Yoon, *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 299 (2008).
15. D. Cho and H. J. Kim, *Elastom. Compos.*, **44**, 13 (2009).
16. N. Saba, M.T. Paridah, and M. Jawaid, *Constr. Build. Mater.*, **76**, 87 (2015).
17. S. Ochi, *Mech. Mater.*, **40**, 446 (2008).
18. 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*, S. Thomas, K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda, and M. S. Sreekala, Editors, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Vol **3**, p 133 (2013).
19. S. O. Han, S. M. Lee, W. H. Park, and D. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4972 (2006).
20. H. Zhang, J. Magoshi, M. Becker, J. Y. Chen, and R. Matsunaga, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1817 (2002).
21. Y. Kim, D. Cho, W. H. Park, and O. H. Kwon, *J. Biobased Mater. Bioener.*, **8**, 261 (2014).
22. N. M. Kim, R. J. T. Lin, and D. Bhattacharyya, *Composites: Part B*, **67**, 472 (2014).
23. A. Patnaik, M. Mvubu, S. Muniyasamy, A. Botha, and R. Anandjiwala, *Ener. Build.*, **92**, 181 (2015).
24. K. H. Kim, D. Cho, and J. H. Kim, *J. Adhes. Interf.*, **9**, 16 (2008).