

엔진커버용 폴리프로필렌/유리섬유/대나무섬유 복합체의 물리적 특성에 대한 대나무섬유의 용제 처리의 영향

Effects of Solvent Treatment of Bamboo Fiber on Physical Properties of Polypropylene/Glass Fiber/Bamboo Fiber Composite

*Corresponding author

Eun Young Park
(pey8054@kiftt.re.kr)

이수경, 임성욱, 신형식¹, 우승건², 박은영*
한국신발피혁연구원, ¹(주)청하, ²(주)무진

Su Kyoung Lee, Sung Wook Lim, Hyung Shik Shin¹, Seung-Keon Woo² and Eun Young Park*

Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea

¹CHEONGHA Co., Ltd, Yangsan, Korea

²MUJIN CO., LTD, Yangsan, Korea

Received_December 03, 2018
Revised_January 03, 2019
Accepted_March 05, 2019

Textile Coloration and Finishing

TCF 31-1/2019-03/42-47

©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract In this study, the effects of surface treatment of bamboo fiber on the physical properties of polypropylene(PP)/glass fiber(GF)/Bamboo fiber(BF) composite for engine cover were investigated. PP, GF and BF were fixed at 40%, 40% and 20% and the surface of bamboo fibers were treated to 0.5, 1.0 and 2.0% as an acid and alkali solution. PP/GF/BR composites using surface treated bamboo fibers were prepared and their tensile strength, bursting strength and impact strength were measured by universal testing machine(UTM). The composites with alkali treated bamboo fiber showed better mechanical properties than the acid treated composites. It was checked that the optimum alkali content was at 1.0% from the results of mechanical properties. The effect of surface treatment on the mechanical properties was confirmed by SEM images of fractured surface.

Keywords surface treatment, polypropylene, glass fiber, bamboo fiber, composites, engine cover

1. 서 론

자동차용 부품 소재의 개발 이슈는 연비 절감을 위한 경량화와 친환경 소재를 적용한 부품을 개발하는 것으로 엔진커버용 복합체의 경우도 가볍고 환경친화적인 바이오복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1,2)}. 그러나 친환경 강화재 중에 대표적인 식물성 섬유의 경우 기재와 강화재와의 상용성이 열악하여 물리적 특성 보강에 한계가 있으므로 매트릭스와의 계면특성 향상을 위한 표면개질이 필요한 것으로 알려져 있다³⁻⁷⁾.

한편, 식물성섬유는 자체의 기계적 강도나 탄성률은 유리섬유보다 낮으나 비중을 반영한 식물성섬유의 비

강도(specific strength) 및 비탄성률(specific modulus)은 유리섬유에 견줄만하며 식물성섬유의 가격, 경량성, 친환경성을 고려할 때 향후 유리섬유 복합재료의 대체 소재로의 전개 가능성이 충분하다는 것을 알 수 있다⁸⁾.

식물성섬유의 종류로는 아마, 대마, 양마, 대나무섬유 등이 대표적인데 그 중에서 대나무섬유의 경우 중국을 중심으로 대량 생산되고 있어 가격 경쟁력까지 갖추고 있다. 대나무섬유는 나무가 성장한 방향으로 우수한 기계적 성질을 나타내어 오래전부터 건축재, 가정용품, 낚시대 식물 지지대 등 다양한 용도로 사용되어 왔으며 재배환경에 따라 차이가 있으나 대략적인 화학조

성은 셀룰로오스 26~43%, 리그닌 21~32%, 헤미셀룰로오스 15~23%로 구성되어 있으며 수분 함량은 약 7~12% 정도인 것으로 알려져 있다⁹⁾. 상기 대나무섬유의 성분 중에 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 매트릭스 수지와와의 상용성이 열세하여 물리적 특성을 저해하는 요인으로 보고되고 있어 이러한 성분을 선택적으로 제거하여 계면특성을 향상시키는 것이 복합체의 물리적 특성을 효과적으로 높일 수 있는 방법이다^{10,11)}.

이에 본 연구에서는 대나무섬유의 표면처리에 따른 PP/GF/BF 복합체의 물성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 대나무섬유를 각각 0.5~2.0% 농도의 산, 알칼리 용액으로 각각 처리하여 표면처리조건에 따른 PP/GF/BF 복합체의 물리적 특성을 비교 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 재료

매트릭스로 사용된 폴리프로필렌은 대한유화의 HJ4006(MI=6g/min)을 사용하였으며, 유리섬유의 경우 직경 4 μ m인 고규산질 유리섬유를 (주)현대화이바에서 제공받아 사용하였다. 대나무섬유의 경우 (주)한양소재에서 제공 받았으며 섬유장은 평균 1 μ m 제품을 사용하였다. 대나무섬유의 용제 처리를 위해 사용된 Acetic acid와 NaOH는 Sigma-aldrich사의 제품을 사용하였다.

2.2 대나무섬유의 용제 처리

대나무섬유의 전처리를 위해 Acetic acid와 NaOH를 이용하였다. Acetic acid와 NaOH를 각각 증류수를 이용해 용매의 농도를 0.5%, 1.0%, 2.0%로 정량하였고 대나무섬유를 약 60분간 침지하고 sampling한 시료를 진공여과장치를 이용하여 washing한 후에 dry oven에 80 $^{\circ}$ C에서 24시간 동안 건조하였다.

2.3 PP/GF/BF 복합체 제조

복합체 제조는 이축압출기(Twin extruder)를 사용하여 PP/GF/BF 복합체를 제조하였다. 호퍼에 투입된 dry blend를 통해 물리적으로 믹싱을 하였고 이축압출기의 다이온도와 스크류 온도는 200 $^{\circ}$ C로 설정하였으며 스크류는 100rpm의 속도로 고정하여 실험을 진행하였다. 이축압출기에서 나온 PP/GF/BF 펠렛을

성형 프레스(Molding press)를 통해 150 $^{\circ}$ C에서 10분간 압력을 가해 가로, 세로 15cm \times 15cm, 두께 2mm 시트 형태의 PP/GF/BF 복합체를 제조하였다.

2.4 측정

대나무섬유의 표면처리조건에 따른 화학구조 확인을 위하여 적외선분광기(FTIR, JASCO 6200, Japan)의 접촉식 측정방법인 ATR을 사용하였고 개질 전·후의 표면특성 고찰을 위하여 SEM(JEOL 6701F)을 이용하였다. PP/GF/BF 복합체의 물리적인 특성을 확인하기 위하여 인장강도는 ASTM D638M, 파열강도는 ASTM D8065의 규격에 준하여 만능시험기(universal testing machine : UTM, INSTRON 5567, USA)을 사용하여 측정하였다. 또한 충격강도는 ASTM D6110의 규격에 따라 샤르피 충격강도시험기(Charpy Impact Resistance, Ueshima)를 사용하여 측정하였으며, 각각의 물리적 특성 값은 5개의 측정값을 통해 최대값과 최소값을 제외한 3개의 측정값의 평균을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 대나무섬유의 표면처리 조건에 따른 특성

매트릭스 수지인 폴리프로필렌과의 계면특성 향상을 위하여 대나무섬유를 Acetic acid, NaOH 0.5~2.0%로 각각 표면개질을 하였고 그 영향을 확인하기 위하여 FTIR 특성 분석을 시행하였다.

Figure 1은 대나무섬유의 개질 조건에 따른 FTIR을 측정한 것으로 헤미셀룰로오스에서 나타나는 고유 피크인 1730 cm^{-1} 부근의 C=O 결합이 NaOH 1% 처리한 경우 거의 제거되었으며 1600 cm^{-1} 부근의 리그닌 피크도 크기가 감소한 것을 확인할 수 있다¹²⁾. 반면, Acetic acid로 표면처리한 경우에는 미처리 대나무섬유와 거의 유사한 피크의 거동으로 보아 산처리에 의한 표면 개질효과는 알칼리처리 대비 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. 또한, 알칼리와 산으로 표면처리 했을 경우 3350 cm^{-1} 에서 피크가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 3350 cm^{-1} 피크는 -OH 결합이며 표면처리 했을 경우 대나무 섬유 표면의 -OH결합이 줄어든 것으로 보아 대나무 섬유의 소수성이 증가하는 것을 알 수 있었다.

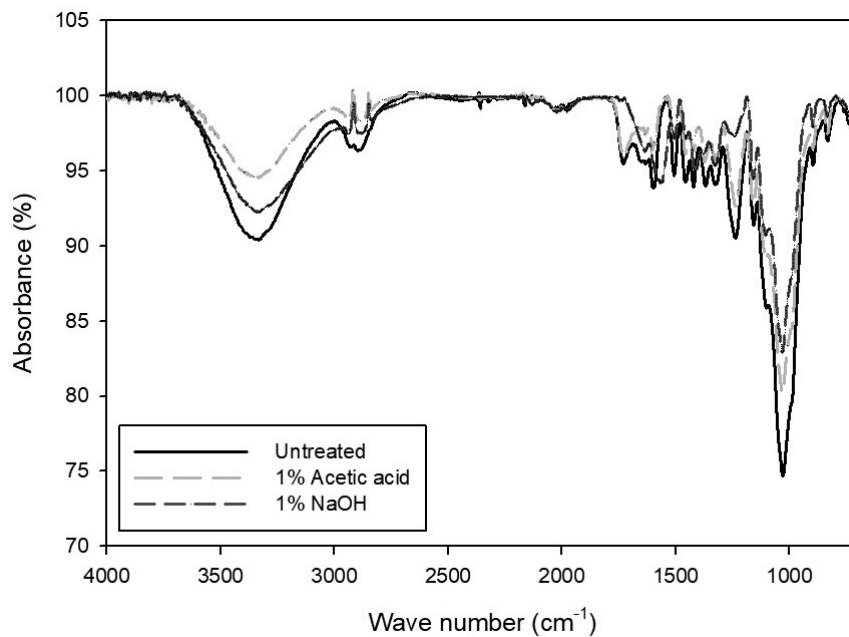


Figure 1. FT-IR spectra of BF as treatment conditions.

Figure 2에는 상기와 같이 대나무섬유를 각각 산, 알칼리 처리한 후 SEM image를 측정하였다. FTIR 결과와 마찬가지로 알칼리 처리한 경우 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 산 처리한 경우 대비 더 많이 제거된 것을 확인할 수 있었다.

3.2 PP/GF/BF 복합체의 물리적 특성

Table 1에 PP/GF/BF 복합체의 조성 및 적용 함량을 나타내었다. PP, GF 및 BF의 함량은 고정하고 산, 알칼리의 농도를 0.5, 1.0, 2.0%로 각각 처리하여 적용하였다.

Figure 3은 PP/GF/BF 복합체의 산, 알칼리 농도

에 따른 인장강도를 나타내었다. 산, 알칼리 처리된 BF를 적용한 복합체의 인장강도가 미처리 복합체 대비 인장강도가 소폭 개선된 것으로 나타났으며 알칼리 처리된 BF가 산 처리된 BF보다 인장강도 값이 더 우수한 것으로 확인되었다. 농도에 따른 인장강도 특성은 NaOH 1%일 때가 2.0%인 경우보다 더 높은 것으로 보아 알칼리 처리의 경우 헤미셀룰로오스와 리그닌만을 선택적으로 제거하는 최적의 농도가 존재하는 것으로 판단된다. FT-IR에서 확인하였듯이 대나무섬유에 산이나 알칼리로 처리하면 표면의 -OH기는 제거되어 소수성(Hydrophobic)인 형태를 나타내게 된다. 소수성이 된 대나무 섬유는 소수성인 PP 매트릭스와의 상용

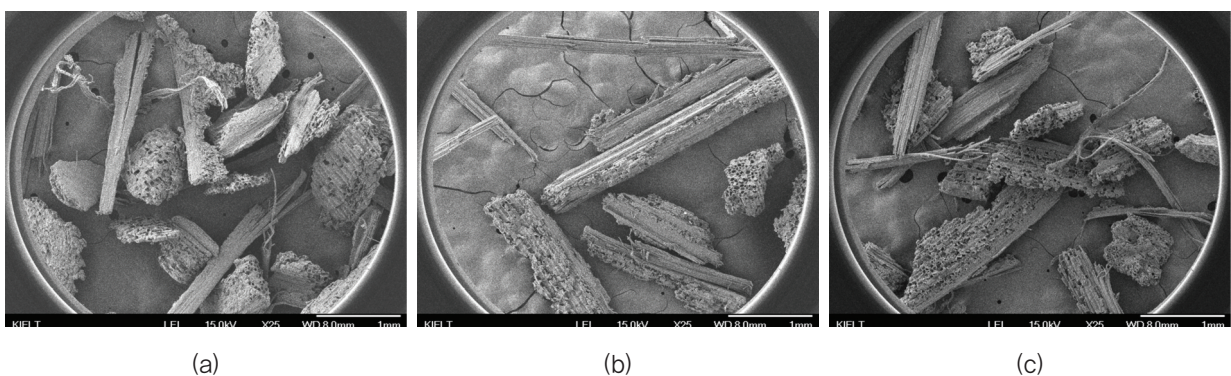


Figure 2. SEM image of BF as treatment conditions (a) untreated, (b) acetic acid 1.0%, (c) NaOH 1.0%.

Table 1. Composition of PP/GF/BF composites with various treatment conditions

Trials	PP(%)	GF(%)	BF(%)	Specific gravity	Hardness(shore A)
1	40	40	20(Untreated)	1.13	75±1
2	40	40	20(Acetic acid 0.5%)	1.05	75±1
3	40	40	20(Acetic acid 1.0%)	1.05	75±1
4	40	40	20(Acetic acid 2.0%)	1.04	75±1
5	40	40	20(NaOH 0.5%)	1.08	75±1
6	40	40	20(NaOH 1.0%)	1.07	75±1
7	40	40	20(NaOH 2.0%)	1.07	75±1

성이 증대하여 계면특성이 향상되어 전 처리한 대나무섬유의 보강효과가 커지는 효과를 보인다.

Figure 4에는 PP/GF/BF 복합체의 산, 알칼리 농도에 따른 파열강도 변화를 나타내었다. 인장강도의 경우 표면개질에 의한 효과가 상대적으로 덜한 반면 파열강도의 경우 알칼리 처리한 복합체의 경우 미처리 대비 파열강도 값이 크게 증가한 것을 확인하였다. 반면 산 처리된 BF를 적용한 복합체의 경우 파열강도 값이 소폭 상승하였다.

Figure 5에는 PP/GF/BF 복합체의 산, 알칼리 농도에 따른 충격강도를 나타내었다. 표면처리를 하지 않은 BF를 적용한 복합체 대비 산, 알칼리 처리된 BF를 적용한 경우가 충격강도가 상승하는 것을 확인할 수 있다. 이전 인장강도 및 파열강도와 마찬가지로 산, 알칼리를 비교할 경우 알칼리 처리된 BF가 높은 충격강도를 나타내었으며 농도에 따른 특성은 1.0%일 때가 가장 우수한 것으로 확인되었다. 이것은 대나무섬유의 헤

미셀룰로오스와 리그닌 성분을 제거함에 있어서 산보다는 알칼리 처리가 더 효과적이며 그 농도는 1.0%가

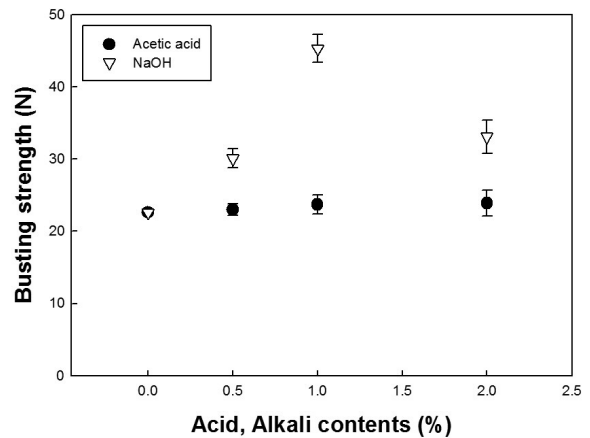


Figure 4. Bursting strength of PP/GF/BF composites with various treatment conditions.

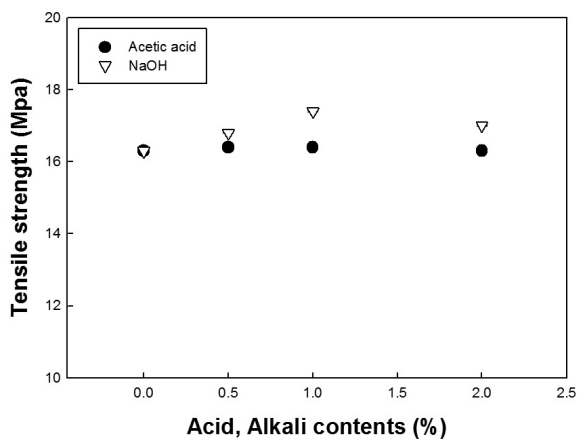


Figure 3. Tensile strength of PP/GF/BF composites with various treatment conditions.

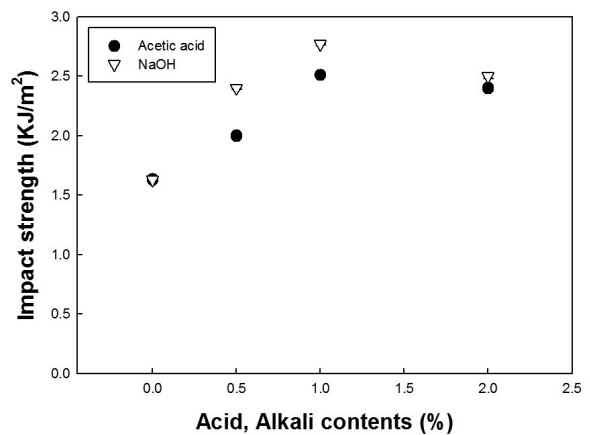


Figure 5. Impact strength of PP/GF/BF composites with various treatment conditions.

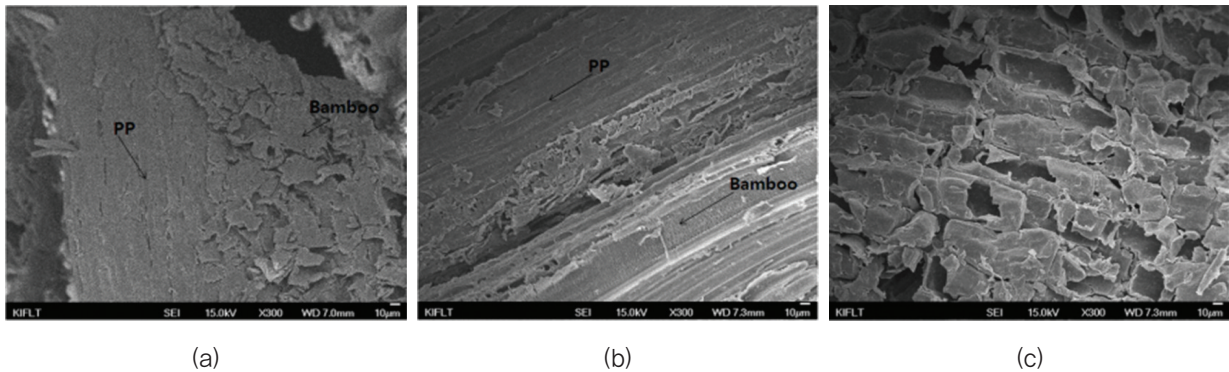


Figure 6. SEM image of PP/GF/BF composites (a) control, (b) treated with 1.0% acetic acid, (c) 1% NaOH.

최적인 것을 의미한다고 판단할 수 있다. NaOH의 농도가 1.0% 이하일 경우 헤미셀룰로오스와 리그닌이 효과적으로 제거되지 않고 1.0%를 초과하여 과량으로 적용할 경우 셀룰로오스 성분까지 일부 제거되어 오히려 기계적 물성이 저하되는 것으로 판단된다.

Figure 6에는 PP/GF/BF 복합체의 충격강도 측정 후 파단면의 SEM 이미지를 나타내었다. NaOH 1% 처리된 복합체의 파단면이 매트릭스와 섬유와의 계면접착성이 더 우수한 것을 알 수 있고 이러한 특성이 물리적 특성의 향상 요인으로 작용한 것으로 판단된다. 또한, 대나무섬유의 전 처리를 통해 표면에 존재하는 리그닌이 제거되었고 리그닌이 있었던 공간에 공극이 생기면서 섬유표면의 거칠기가 증가하였다. 증가한 거칠기는 PP 매트릭스 내에서 비표면적이 증가하여 계면결합력이 증대된 것으로 보여 파열강도가 향상된 결과를 보이는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 엔진커버용 복합재료의 경량화 및 친환경 부품 개발을 위하여 PP/GF/BF 복합체의 물리적 특성 향상을 위하여 BF를 다양한 조건으로 표면 개질하여 그 특성을 평가하였다. 대나무섬유는 산 처리보다는 알칼리로 처리한 경우 헤미셀룰로오스 및 리그닌 성분의 제거가 효과적인 것으로 나타났으며 이를 적용한 PP/GF/BF 복합체의 인장강도, 파열강도 및 충격강도도 개선된 것으로 확인되었다. 이것은 PP와 BF와의 계면접착 특성의 향상에 의한 것으로 향후 공정의 편의성을 고려한 알칼리 처리의 최적 조건 등에 대한 추가 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업육성사업으로 수행된 연구결과입니다(R0004795).

References

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. C. A. Fuentes, L. Q. N. Tran, C. D. Gillian, W. V. Vuure, and I. Verpoest, Effect of Interfacial Adhesion on Mechanical Behavior of Bamboo Fiber Reinforced Thermoplastic Composites, European Conference on Composite Material, Venice, pp.24-28, 2012.
4. G. F. Cai, J. K. Wang, Y. N. Nie, X. C. Tian, X. D. Zhu, and Z. P. Zhou, Effects of Toughening Agents on the Behaviors of Bamboo Plastic Composites, *Polym. Compos*, **32**, 1945(2011).
5. H. Liu, Q. Wu, G. Han, Y. Kojima, and S. Suzuki, Compatibilizing and Toughening Bamboo Flour Filled HDPE Composites: Mechanical Properties and Morphologies, *Compos, Part A*, **39**, 1891(2008).
6. J. H. Lee, B. G. Lee, K. H. Park, D. S. Bang, K. H. Jhee, and M. C. Shin, Preparation and Characterization of Wood Polymer Composites by a Twin Screw Extrusion, *Elastomer Composites*, **46**, 211(2011).
7. T. Panuikallio, J. Kasanen, M. Suvanto, and T. Pakka-

- nen, Influence of Maleated Polypropylene on Mechanical Properties of Composites made of Viscos Fiber and Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1895(2003).
8. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, "Naturally Cyclable Biocomposites", *Elastomers and Composites*, England, pp.13-21, 2009.
 9. F. T. Wallenberger and N. E. Weston, "Natural Fibers, Plastics and Composites", Kluwer Academic Publishers, Boston, pp.3-7, 2004.
 10. I. Kellersztein and A. Dotan, Chemical Surface Modification of Wheat Straw Fibers for Polypropylene Reinforcement, *Polymer Composites, Israel*, **37**, 2133(2015).
 11. S. K. Chattopadhyay, R. K. Khandal, R. Uppaluri, and A. K. Ghoshal, Bamboo Fiber Reinforced Polypropylene Composites and Their Mechanical, Thermal and Morphological Properties, *J. Appl. Polym.*, **119**, 1619(2011).
 12. B. H. Lee, J. W. Lee, K. W. Lee, C. W. Kim, K. S. Kim, and Y. C. Kim, Effect of Ethylene-Octene Copolymer and Alkali Treatment of Bamboo Fiber on the Physical Properties of PP/BF Composites, *Polymer*, **40**, 607 (2016).

Authors

- 이수경 한국신발피혁연구원 선임연구원
 임성욱 한국신발피혁연구원 책임연구원/단장
 신형식 (주)청하 소장
 우승건 (주)무진 이사
 박은영 한국신발피혁연구원 선임연구원