감마선 조사를 이용하여 Poly(ethylene glycol) Methacrylate가 그래프팅된 케냐프 섬유를 포함하는 시멘트복합재료의 제조

이 병 민 · 강 필 현 · 전 준 표*

한국원자력연구원 공업환경연구부

Preparation of Cement Composites Containing Kenaf Fiber Has Been Gamma-ray Grafted with Poly(ethylene glycol) Methacrylate

Byoung-Min Lee, Phil-Hyun Kang and Joon Pyo Jeun*

Research Division for Industry & Environment, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Kenaf fibers have excellent properties and possess the potential to be outstanding reinforcing fillers in cement. The grafting of poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA) to the kenaf fibers is important in improving the compatibility between the fibers and the cement. PEGMA was grafted onto kenaf fibers using gamma-ray radiation. The radiation dose ranged from 20 to 60 kGy, and the dose rate was 10 kGy h^{-1}. The degree of grafting increased with increased radiation doses. FT-IR analysis revealed an increase in PEGMA content after gamma-ray radiation induced grafting, further evincing the attachment of PEGMA to the kenaf fibers. The mechanical properties of the gamma-ray grafted kenaf fiber/cement composites were superior to those of the ungrafted kenaf fiber/cement specimens.

Key words : Graft polymerization, Gamma-ray, Poly(ethylene glycol) methacrylate, Cement

서 론

케냐프 (*Hibiscus cannabinus*)는 다양한 기후조건에서 재배가 가능한 천연자원으로 알려져 있으며, 세 달 정도의 재배기간에 3 m 이상 빠르게 성장하는 장점을 지니고 있다. 케냐프는 안쪽의 심과 이를 둘러싼 외피로 이루어져 있고 내피는 복잡한 기공구조로 이루어져 있는 반면 외피는 결정성 섬유로 이루어져 있다. 케냐프는 밀도가 낮고 생분해성이며 기계적 물성이 우수하여 기존의 유리섬유를 대체할 수 있는 강화제로서 시멘트 복합재료의 제조를 위한 많은 연구가 진행되고 있다(Feng *et al*. 2001; Akil *et al*. 2011; Elsaid *et al*. 2011).

시멘트복합재료에의 응용을 위하여 케냐프 섬유의 친수화를 위한 표면개질이 요구되는데 이를 위한 대표적인 방법으로는 케냐프 섬유의 표면과 고분자나 단량체의 화학적 결합을 이용한 그래프트 중합법이 있다(Feng *et al*. 2001). 그래프트 공중합의 방법 중 감마선 조사를 이용한 그래프트 중합법은 고체상태나 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으킬 수 있어서 효율적이고 개시제나 촉매 등 유해한 화학첨가제를 사용하지 않고 이로

* Corresponding author: Joon Pyo Jeun, Tel. +82-62-570-3063, Fax. +82-62-570-3098, E-mail. jpjeun@kaeri.re.kr

인하여 유해한 부산물이 생기지 않는 친환경적인 방법으로 알려져 있다(Francis *et al*. 2000; Choi *et al*. 2009).

본 연구에서는 감마선 조사를 이용하여 케냐프 섬유의 표면에 PEGMA의 그래프트 중합을 수행하였으며 시멘트복합재료에의 적용가능성을 연구하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에서 사용된 케냐프의 외피는 한국원자력연구원 시험농장에서 5년 재배한 케냐프를 공급받아 심과 분리한 후 8∼10 mm 이하의 길이로 절단하여 자연건조 후 사용하였다. 케냐프의 가닥분리를 위하여 메탄올로 팽윤시켜 사용하였으며 poly(ethylene glycol) methacrylate, PEGMA (Mn: 360, Sigma Aldrich)를 단량체로 사용하였다. 시멘트/고분자 복합재료의 제조를 위하여 사용된 시멘트는 Ordinary Portland cement (Asia Cement Co., Korea)를 사용하였다.

2. 감마선 그래프트 중합

케나프 외피 표면에 PEGMA의 그래프트 중합은 고준위 감마선을 이용한 동시조사법으로 실시하였다. 케냐프 외피 25 g을 (20% PEGMA) 450 g과 함께 폴리에틸렌 백에 넣고 한국원자력연구원 고준위 감마선 가속기를 이용하여 ^{60}C에서 방출되는 감마선에 10 kGy h^{-1} 조건으로 조사하여 그래프트 중합을 수행하였다. 감마선 흡수선량은 20, 40, 60 kGy이었으며 이에 따른 그래프트율의 변화를 알아보았다. 그래프트 중합 후에는 케냐프 섬유를 메탄올로 각 3회 세척하여 24시간 동안 자연건조하였다.

3. 시멘트 복합재료의 제조

모르타르의 제조는 한국산업규격(KS)의 시멘트의 강도 시험방법(L ISO 679)에 따라 시멘트, 모래, 물 그리고 케냐프 외피를 각각 450 : 1354 : 225 : 5.36의 무게비로 제조하였다. 이에 제조된 모르타르는 20도에서 양생하였다.

4. 감마선 그래프트 중합된 케냐프 외피의 표면분석

PEGMA 그래프트 중합 전후 케냐프 외피 표면의 화학구조 변화를 분석하기 위해 적외선분광분석(TENSOR 37, Bruker)을 이용하여 4 cm^{-1}의 분해능으로 64회 스캔을 하였다.

5. 시멘트 복합재료의 압축강도와 휨강도

압축강도와 휨강도 측정용 모르타르 공시체의 제작 및 측정은 KS L ISO 679에 준하여 testing machine (Heung Jin, Korea)을 사용하여 수행하였다. 공시체 (40 mm × 40 mm × 160 mm)는 1일 양생한 후 측정하였다.

결과 및 논의

1. 감마선 조사량에 따른 그래프트율

감마선을 이용한 PEGMA의 케냐프 섬유에의 그래프트율은 다음 공식을 통하여 계산되었다. 그래프트율(degree of grafting)이란 반응전의 케냐프 섬유 중량(Wo)대비 그래프트중합에 의한 중량의 증가분(Wg)을 백분율로 나타낸 값이다.

$$\text{Degree of grafting}\,(\%)=\frac{\text{Wg}-\text{Wo}}{\text{Wo}}\times 100$$

Fig. 1과 같이 그래프트 중합 후 케냐프 섬유의 그래프트율은 감마선의 흡수선량에 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 감마선 흡수선량이 20 kGy에서 60 kGy로 증가함에 따라 그래프트율은 약 15.6%에서 약 20%로 증가하였으며 이는 감마선 흡수선량이 증가함에 따라 라디칼의 생성 또한 증가하여 케냐프 섬유에의 PEGMA의 그래프트 반응성이 증가한 것이다.

2. FT-IR을 이용한 구조분석

감마선 조사를 이용한 케냐프 섬유에의 PEGMA 그래

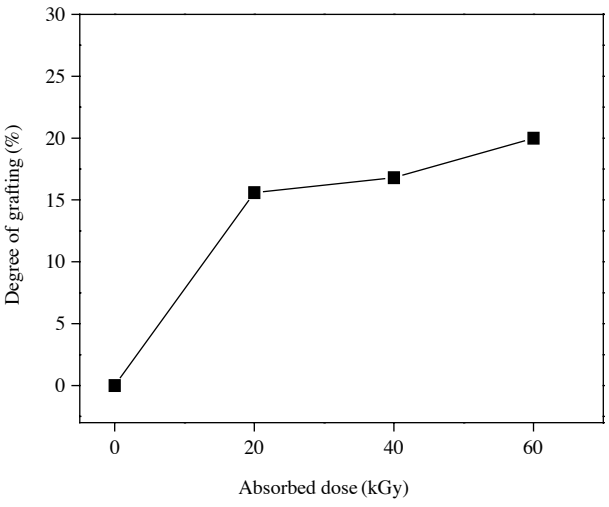

Fig. 1. Degree of grafting as a function of the radiation dose.

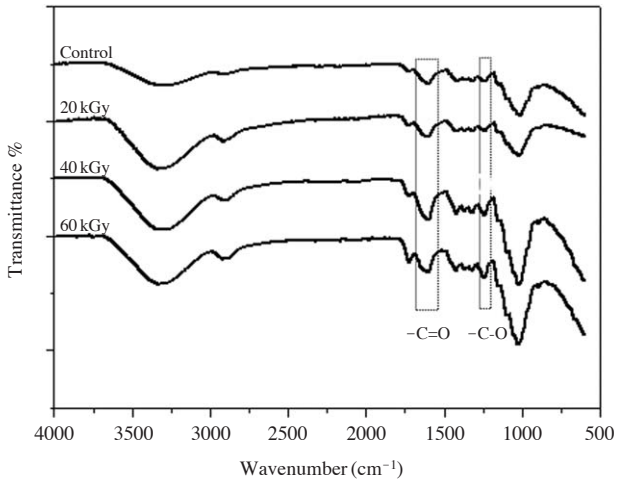

Fig. 2. FT-IR spectra of the kenaf fibers after PEGMA graft polymerization at various gamma-ray radiation doses.

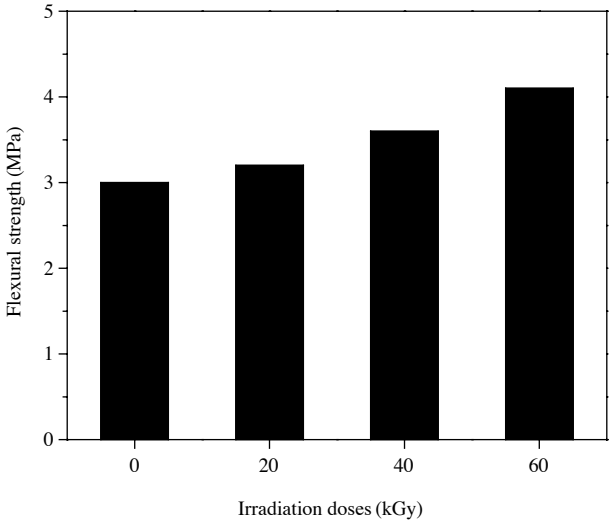

Fig. 3. The flexural strengths after 1 day of curing of kenaf fiber-cement composites that contain kenaf grafted at different radiation doses.

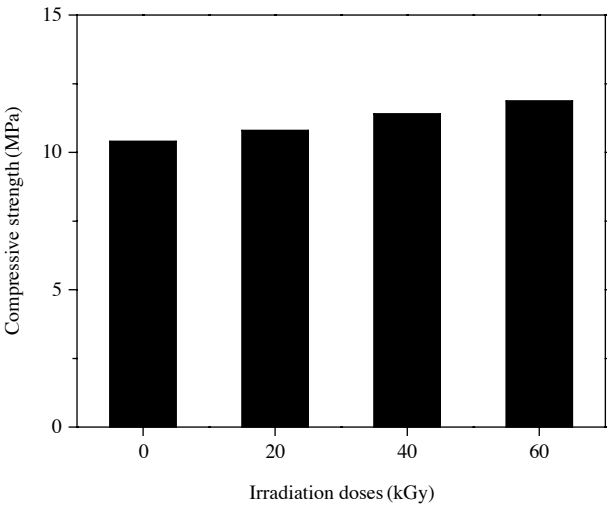

Fig. 4. The compressive strengths after 1 day of curing of kenaf fiber-cement composites that contain kenaf grafted at different radiation doses.

프트 중합여부를 확인하기 위하여 적외선 분광법을 이용하여 구조를 확인하였다(Fig. 2). 3,300 cm^{-1}의 넓고 강한 흡수 밴드는 펄프와 천연섬유의 셀룰로오스가 갖는 전형적인 hydroxyl의 −OH stretching에 의한 것이며, 2,850～2,970 cm^{-1}의 밴드는 CH_2와 CH_3그룹의 CH 진동에 의한 것이다. PEGMA의 그래프트 중합 후 에스테르의 −C=O의 이중결합 피크인 1,720 cm^{-1}는 감마선 조사량이 증가함에 따라 증가하였으며, 또한 1,240 cm^{-1} 근방의 −C-O의 단일결합 피크도 그래프트 중합하지 않은 케냐프에 비해 약하게 증가함을 확인할 수 있었다(Akerholm *et al*. 2002). 이는 케냐프 섬유의 주성분인 셀룰로오스에 PEGMA가 결합하여 나타난 결과로 케냐프에 단량체인 PEGMA가 그래프트 중합이 되었음을 확인할 수 있었다.

3. 양생 1일 후 휨강도와 압축강도

감마선 흡수선량 별 양생 1일 후 휨강도를 Fig. 3에 나타내었다. 그래프트하지 않은 케냐프섬유-시멘트복합재료의 양생 1일 후의 휨강도는 약 3 MPa로 나타났으나 감마선 흡수선량이 20에서 40, 60 kGy로 증가할수록 휨강도 역시 약 3.2, 3.6, 4.1 MPa로 증가하여 6. 7, 20, 37% 향상율을 보였다. 이는 감마선 조사량이 증가함으로 인한 라디칼 생성으로 인하여 케냐프 섬유에의 PEGMA 그래프트율 역시 증가한 것에 기인한 것이다. 더불어, 감마선 흡수선량 별 양생 1일 후 압축강도를 Fig. 4에 나타내었다. 그래프트하지 않은 케냐프섬유-시멘트복합재료의 양생 1일 후의 압축강도는 약 10.4 MPa로 나타났으나 감마선 흡수선량 60 kGy (그래프트율: 20%)로 PEGMA가 그래프트 중합된 케냐프 섬유-시멘트복합재료의 경우 11.87 MPa로 약 14.1% 향상된 결과를 보였다. 이것은 PEGMA와 같은 친수성 고분자로 케냐프 섬유에 그래프트중합을 하였을 때 시멘트와 케냐프섬유 간 친화력의 증가로 인한 결과이다(Kim 2011; Wang *et al*. 2012). 즉, PEGMA가 그래프트된 케냐프 섬유의 친수화로 인하여 케냐프 섬유와 시멘트 간 강한 내부 분자간의 점착력 증가로 인하여 시멘트복합재료의 초기 기계적 물성이 향상된 것이라 판단된다(Pehanic *et al*. 2004; Jung *et al*. 2013). 그러나, 양생 1일 후의 초기 휨강도와 압축강도의 증가

는 감마선 조사선량에 따라 조절이 용이한 장점을 지니고 있는 반면, 더 높은 감마선 흡수선량에서의 그래프트 중합은 오히려 단량체의 라디탈의 생성을 극대화시켜 빠른 중합반응으로 생성된 단일중합체가 그래프트 중합반응을 저해시킨다고 알려져 있고 케냐프 섬유내의 셀룰로오스의 분해로 오히려 시멘트복합재료의 물성을 저하시키는 결과를 초래할 수 있다(Charles 1955; Glegg *et al*. 1957).

결 론

본 연구에서는 감마선 조사법을 이용하여 케냐프 섬유에 20, 40, 60 kGy의 흡수선량에 따라 PEGMA를 그래프트 중합하고 이 케냐프 섬유가 포함된 시멘트 복합재료를 제조하여 양생 1일 후 기계적 물성의 변화를 분석하였다. 케냐프 섬유에의 그래프트율은 감마선의 흡수선량과 비례하여 증가하였으며 이는 조사량의 증가에 따른 라디칼 생성의 증가로 인해 그래프트 반응성이 증가하였기 때문이다. 감마선 60 kGy의 흡수선량에서 PEGMA가 그래프트된 케냐프 섬유를 사용한 시멘트 복합재료의 양생 1일 후 휨강도와 압축강도는 각각 37%, 14.1% 증가하였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 시멘트 복합재료의 양생 초기 기계적 물성의 향상을 위한 시멘트 복합재료의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 한국원자력연구원 기본연구사업 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Akil HM, Omar MF, Mazuki AAM, Safiee S, Ishak ZAM and Bakar AA. 2011. Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Mater. Design*. **32**:4107-4121.

Charlesby A. 1955. The degradation of cellulose by ionizing radiation. *J. Polym. Sci*. **15**:263-270.

Choi JI, Kim JK, Srinvasan P, Kim JH, Park HJ, Byun MW and Lee JW. 2009. Comparison of gamma ray and electron beam irradiation on extraction yield, morphological and antioxidant properties of polysaccharides from tamarind seed. *Radiat. Phys. Chem*. **78**:605-609.

Elsaid A, Dawood M, Seracino R and Bobko C. 2011. Mechanical properties of kenaf fiber reinforced concrete. *Constr. Build. Mater*. **11**:1991-2001.

Feng D, Caulfield DF and Sanadi AR. 2001. Effect of compatibilizer on the structure-property relationships of Kenaf-Fiber/Polypropylene composites. *Polym. Compos*. **22**:506-517.

Francis S, Mitra D, Dhanawade BR, Varshney L and Sabharwal S. 2009. Gamma radiation synthesis of rapid swelling superporous polyacrylamide hydrogels. *Radiat. Phys. Chem*. **78**: 951-953.

Glegg RE and Kertesz ZI. 1957. Effect of gamma-radiation on cellulose. *J. Polym. Sci*. **26**:289-297.

Jung JY, Park CG and Park JS. 2013. Bond properties of structural polypropylene fiber in hybrid nonstructural polypropylene and structural polypropylene fiber-reinforced latex-modified cement-based composites. *J. Appl. Polym. Sci*. **127**: 1221-1227.

Kim MT, Kim MH, Rhee KY and Park SJ. 2011. Study on an oxygen plasma treatment of a basalt fiber and its effect on the interlaminar fracture property of basalt/epoxy woven composites. *Compos. Pt. B-Eng*. **42**:499-504.

Pehanic JL, Blankenhor PR and Silsbee MR. 2004. Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber-cement composites. *Cem. Concr. Res*. **34**:59-65.

Wang JY, Banthia N and Zhang MH. 2012. Effect of shrinkage reducing admixture on flexural behaviors of fiber reinforced cementitious composites. *Cem. Concr. Compos*. **34**:443-450.

Manuscript Received: April 9, 2014
Revised: May 29, 2014
Revision Accepted: May 29, 2014