전자선을 이용한 아크릴산 그라프트 케냐프 섬유의 제조 및 이를 이용한 케냐프 섬유보강 시멘트의 투수특성 평가

김두영 · 전준표* · 김현빈 · 오승환 · 강필현

한국원자력연구원 공업환경연구부

Preparation of Acrylic Acid-grafted Kenaf Fibers Using E-beam Irradiation and Evaluation of Permeability of Kenaf Fiber-cement Composites

Du Yeong Kim, Joon Pyo Jeun*, Hyun Bin Kim, Seung Hwan Oh and Phil Hyun Kang

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

Abstract - The kenaf is quickly developing as a renewable resource. Kenaf can be grown under a wide range of weather conditions. Modification of kenaf fiber by graft polymerization provides a significant route to alter the chemical properties, including surface hydrophilicity or hydrophobicity. In this study, kenaf fiber surfaces were grafted with acrylic acid as a hydrophilic group using electron beam irradiation. The grafting rate increased with an increase in grafting time. The FT-IR results confirmed that acrylic acid was successfully grafted onto the kenaf fibers. The wettability of the kenaf fiber was increased, accompanied by acylic acid grafting on the fiber surface. According to the permeability test result, it was found that acrylic acid grafted kenaf fiber reinforced cement composite was more reduced than non-grafted kenaf fiber reinforced cement composite.

Key words : Electron beam, Irradiation, Kenaf, Grafting, Permeability

서 론

최근 환경에 대한 관심이 증대하면서 미국 일본 등의 선진국을 비롯한 국외는 물론 국내에서도 천연 섬유를 이용한 바이오 복합재료에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 전통적으로 섬유강화 복합재료로 쓰였던 유리 섬유 및 폴리프로필렌과 같은 합성고분자는 자연에서 영구적으로 분해가 되지 않기 때문에 여전히 폐기물에 의한 환경오염의 문제를 안고 있다(Feng *et al*. 2001). 전세계적으로 섬유강화 복합재의 수요량은 급속도로 늘고 있는 추세이기 때문에 자연환경에서 수년 내에 생분해 가능한 대체 바이오 보강재의 개발이 절실히 요구 되고 있다. 특히 가격이 저렴할 뿐만 아니라, 자연에 풍부하며 지속 가능한 셀룰로오스 섬유에 대한 관심이 크게 증가하고 있다(Elsaid *et al*. 2011). 케냐프는 최근 몇 년 동안 그린 복합재료 분야에서 많은 관심을 받아온 천연

* Corresponding author: Joon Pyo Jeun, Tel. +82-63-570-3063, Fax. +82-63-570-3068, E-mail. jpjeun@kaeri.re.kr

재료로 강도나 내마모성이 우수해 내구성이 좋고 화학적으로 안정하며 재배 시 매년 다모작이 가능할 정도로 성장속도가 매우 빠르다. 케냐프는 줄기로부터 벗겨내면 심과 외피로 분리되는데, 심부분은 무정형으로 주로 산업용 흡수재나 매트 등으로 이용되고 있으며 외피부분은 일자로 선 형태의 결을 가지고 있어 섬유다발을 분리해 낼 수 있다(Akil *et al*. 2011). 이와 같은 케냐프 섬유는 셀롤로오스계 천연섬유로서 가격이 저렴하고 친환경적이며 뛰어난 물성을 가지고 있기 때문에 시멘트 복합재료의 보강섬유로 알맞은 섬유이다.

시멘트는 취성재료로 균열 및 충격에 약하기 때문에 휨강도 및 압축강도가 약하다는 결점이 있을 뿐만 아니라 경화 시 계속적인 수분의 증발로 인하여 수축균열이 발생된다고 보고된 바 있다(박 등 1998). 이러한 시멘트의 강도를 보완하고 성능 저하의 원인인 균열을 억제하여 우수한 물성을 갖기 위해 강도가 강한 섬유상의 물질을 시멘트 보강재료로 이용하고 있다. 이러한 시멘트 복합재료의 성능은 각 구성 재료의 재료적 특성 및 각 재료의 접합특성에 영향을 받는다. 특히 각 재료의 접합계면에서의 특성은 시멘트 복합재료의 최종 성능을 결정하는 중요한 인자이다. 보강섬유와 시멘트 복합재료와의 계면 특성은 보강섬유의 효과를 극대화 할 뿐만 아니라 보강섬유와 시멘트 간의 공극 생성을 최소화하여 시멘트의 수화반응이 끝난 후에 시멘트 페이스트와 보강 섬유 간에 발생하는 균열을 억제하여 내구성을 향상시키고 내수성 및 투수특성에 영향을 미친다. 소수성의 특성을 가지고 있는 합성섬유의 경우에는 시멘트 복합재료에 첨가되어 시멘트와의 부착강도가 떨어져 충분한 기계적 강도를 확보하지 못하게 된다. 이는 시멘트 복합재료의 균열 발생 후의 기계적 강도 거동에서도 충분한 성과를 얻지 못한다고 보고된 바 있다(Soroushian *et al*. 2006).

방사선을 이용한 그라프트 중합법은 개질 및 기능화시키는 수단으로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 나일론, 폴리에스테르 합성섬유, 아크릴계 합성 섬유 등 다양한 고분자에 적용될 수 있으며 여러 가지 형상에 전처리 없이 그대로 적용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 가교제, 개시제, 촉매 등의 추가적인 화학첨가물이 필요하지 않고 반응시간과 에너지 소모가 작기 때문에 환경 오염 문제가 적을 뿐만 아니라 효율적인 그라프트 섬유 제조를 기대할 수 있다(Francis *et al*. 2009; Hong *et al*. 2009).

본 연구에서는 케냐프 섬유를 선택하여 친수성을 향상 시켜 시멘트와의 접착성을 증대하기 위해 전자선을 이용하여 아크릴산을 그라프트 중합하였고 그라프트를 통해 친수성이 향상된 케냐프 섬유가 케냐프 섬유 보강 시멘트의 투수특성에 미치는 영향을 분석하였다.

재료 및 방법

1. 그라프트 실험

1) 재료

본 연구에서 사용된 케냐프는 첨단방사선과학연구소에서 공급받아 사용하였으며, 심과 외피를 분리하여 외피만 자연 건조하여 20 mm의 크기로 잘게 자른 후 결을 따라 분리하여 섬유를 제조하였다. 증류수를 용매로 하여 50 wt% 아크릴산 용액을 제조하였으며 아크릴산(acrylic acid)은 Aldrich에서 구매하여 정제과정 없이 사용하였다.

2) 전자선이용 그라프트

케냐프 섬유를 질소 분위기의 반응기에 넣고 전자가속기를 이용하여 2.5 MeV의 에너지에서 4 mA의 전류로 설정하여 총 흡수선량이 50 kGy가 되도록 조사하였다. 조사 후 아크릴산 용액을 반응기에 넣고 용액 내 산소 제거를 위해 질소로 버블링 하였다. 위 반응기를 온도가 40℃로 설정된 증탕조에 넣고 2, 4, 6, 8, 22시간 반응 시켰다. 반응이 끝난 후 잔류 단량체와 생성된 단일 중합체를 제거하기 위해 케냐프를 체에 걸러낸 후 60℃의 증류수로 세척하여 건조 하였다.

2. 케냐프 섬유 혼합 시멘트 제조

본 연구에서는 시멘트 내에서 케냐프 섬유 혼입에 따른 투수 특성을 평가하기 위하여 케냐프 섬유 혼합 시멘트를 제조하였으며 시멘트 배합 질량비는 시멘트 : 표준사 : 물 : 케냐프섬유=1 : 3 : 0.5 : 0.002로 사용하여 혼합하였고 KS F 2451에 따라 Curing cabinet에서 48시간 재령 시킨 후 탈형하고 19일간 양생시킨 뒤 습기함에서 꺼내 7일 동안 대기 중에서 건조 양생하였다.

3. 분석

아크릴산이 그라프트 중합된 케나프의 섬유의 화학구조 및 특성을 파악하기 위해 FTIR (Bruker, TENSOR 37)을 이용하여 분석하였다. 시료는 감쇠전반사법을 통해 측정하였으며 4 cm^{-1}의 분해능으로 64 스캔을 하였다. 반응시간에 따른 그라프트의 정도를 알아보기 위하여 그라프트율을 측정하였고 그라프트율은 아래 식에서 볼 수 있듯이 섬유중량(W_0)에 대해 반응에 의한 중량의 증가분(ΔW)을 백분율로 나타낸 값이다.

그라프트율(%)=(ΔW/W$_0$)×100

그라프트 된 케냐프 섬유의 친수성을 확인하기 위해 KRÜSS (Germany) K100SF을 이용하여 접촉각을 분석하였다. KS F 2451에 따라 성형된 시편을 몰탈 투수도 시험기를 이용하여 투수량을 얻은 후 투수비를 구하였으며 이때 투수비는 아래 식에 나타낸 바와 같이 섬유혼입 시멘트 투수량(W$_1$)을 무혼입 시멘트 투수량(W$_2$)으로 나누어 백분율로 표시하였다.

투수비(%)=(W$_1$/W$_2$)×100

결과 및 논의

전자선을 조사한 후 그라프트 반응 시간을 달리하여 아크릴산이 그라프트 중합된 케냐프 섬유를 제조하고 그라프트율과의 관계를 Fig. 1에 표시하였다. 그라프트 반응은 전자선에 의해 라디칼이 생성된 케냐프 섬유에 아크릴산 단량체가 결합하여 그라프트 반응이 진행된다. 그라프트율은 반응시간이 증가함에 따라 증가하였음을 확인 할 수 있었고, 반응시간 2~6시간까지는 15.6%까지 급격히 증가하였으나 그 이후에는 소폭 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 반응 초기에는 케냐프 섬유에 전자선에 의해 라디칼이 생성되어 그라프트 반응이 우세하게 일어나지만 일정시간이 지나면 연쇄 이동반응에 의한 단일 중합체 형성 및 라디칼 종결 반응 등에 의한 부반응이 발생되기 때문인 것으로 판단된다(Choi *et al*. 2009).

FT-IR 분석을 통해 케냐프 섬유 표면에 아크릴산이 그라프트 중합된 것을 확인 하였다(Fig. 2). 3,600 cm^{-1}과 3,100 cm^{-1} 사이에서 보이는 피크는 전형적인 셀룰로오즈 피크인 OH 스트레칭에 의한 것이며, 2,850~2,970 cm^{-1}의 밴드는 CH_2와 CH_3 그룹의 CH 진동에 의한 것이다(Khalil *et al*. 2010). 아크릴산이 그라프트 된 케냐프 섬유에서 아크릴산에서의 C=O의 이중결합 흡수피크인 1,715 cm^{-1}에서의 피크를 확인 할 수 있으며(Zhao *et al*. 2004) 이러한 흡수 피크는 그라프트 반응시간이 증가할수록 증가함을 확인 할 수 있었다. 이를 통해 전자선이 조사된 케냐프 섬유 표면에 아크릴산이 그라프트 된 것을 확인할 수 있으며 그라프트율 결과와 마찬가지로 그라프트 반응시간이 증가할수록 아크릴산의 함량 또한 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

접촉각 측정을 통해 아크릴산 그라프트에 의한 친수성 변화를 확인하였다(Fig. 3). 분석 작업은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 단섬유표면장력측정기를 통해 하나의 케냐프 섬유에서 진행하였다. 모든 케냐프 섬유에서의 후진 접촉각은 전진 접촉각보다 항상 낮은 값을 갖는데 이는 소재의 이질성 및 소재 표면의 거칠기 때문이라고 보고된 바 있다(Allain *et al*. 1985; Vickers *et al*. 2000). 아크릴산이 그라프트된 케냐프 섬유는 그라프트 되지 않은 케냐프 섬유보다 전진 접촉각과 후진 접촉각 모두 감소한 것을 확인 할 수 있었다. 접촉각은 그라프트 반응시간에 따라 감소하다 6시간 이후에는 큰 차이를 보이지 않았다. 낮은 접촉각은 보다 높은 친수성을 의미하며 이는 보다 강한 접착성을 갖는 다는 것을 의미한다(Kim *et al*. 2011; Wang *et al*. 2012). 전자선 조사 유도 방식의 아크릴산 그라프트 중합을 통해 케냐프 섬유의 친수성이 한층 강화된 것을 확인 할 수 있고 이는 시멘트 내

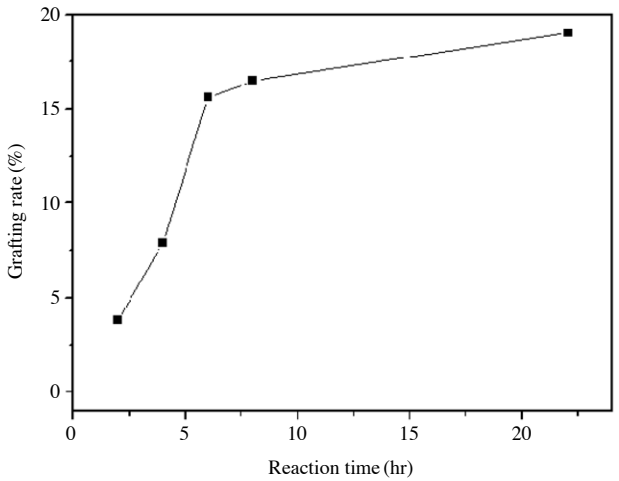

Fig. 1. Grafting rate of acrylic acid-kenaf fibers in various reaction time.

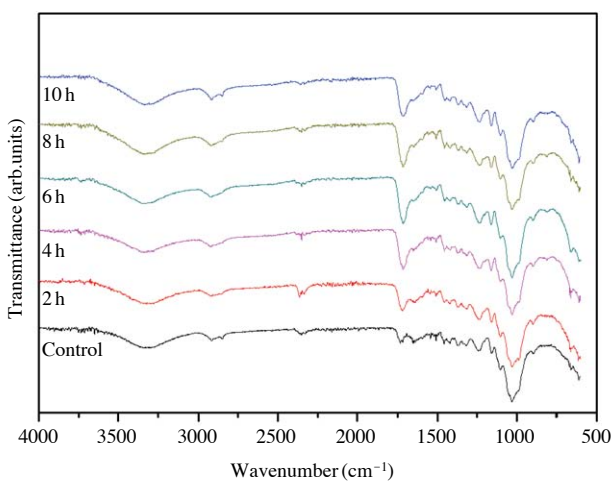

Fig. 2. Infrared spectra of the kenaf fibers after acrylic acid graft polymerization at various reaction time.

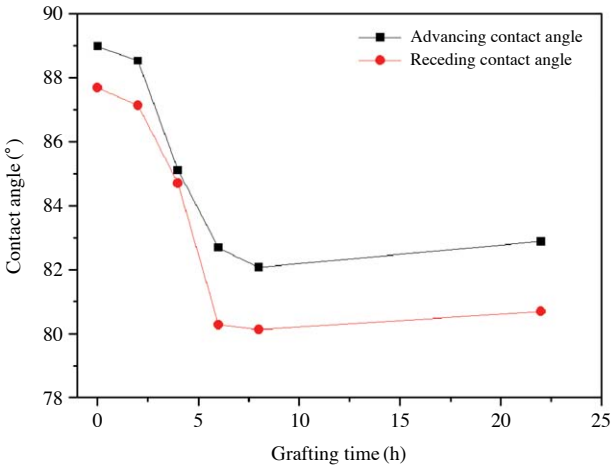

Fig. 3. Schematic diagram of the Wilhelmy plate method used to measure the contact angles on the fibers.

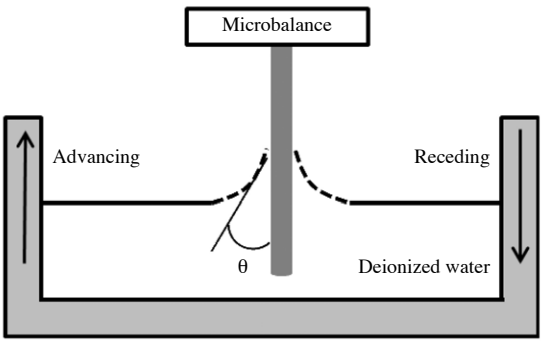

Fig. 4. Contact angle variation resulting from different reaction time.

에서의 분산성 및 시멘트 페이스트와의 접착성을 향상시킬 수 있다고 사료된다.

투수량 및 투수비는 시멘트의 방수성을 나타나는 척도이다. 일반적인 시멘트의 경우 시멘트 수화 반응이 끝난 후에 내부에 존재하는 수분이 증발하면서 생성되는 공극으로 인하여 물이 투과되는 성질을 갖고 있다. 이러한 공극은 물성감소에 영향을 줄 뿐만 아니라 내부 균열을 유발하여 시멘트 수명을 단축시키기도 한다. 이러한 문제점은 공극의 크기를 작게 하거나 방수제로 긍극을 메워주는 방법으로 해결할 수 있다. 섬유 혼합 시멘트의 경우 섬유와 시멘트 간 접착성 결여가 섬유와 시멘트간의 공극을 유발하여 방수성 및 강도를 저하시킬 우려를 갖고 있다. 본 실험에서는 아크릴산이 그라프트 된 케냐프 섬유 혼합 시멘트의 투수비를 측정하여 섬유와 시멘트간의 방수성을 확인하고 그를 통해 섬유와 시멘트간의 접착성 및 시멘트 내의 공극을 유추해 보았고 이를 Table 1에 표시하였다. 아크릴산이 그라프트 되지

Table 1. Water permeability ratios of the kenaf-cement composites

Water permeability ratio	
Non-treated kenaf fibers-cement composites	AA-grafted kenaf fiber-cement composites
103.8	101.5

않은 케냐프 섬유 혼합 시멘트의 경우 103.8의 투수비를 보였고 이는 시멘트와 섬유 사이에 공극이 형성되었다는 것을 의미한다. 반면 아크릴산이 그라프트 된 케냐프 섬유 혼합 시멘트의 경우 101.5로 투수비가 감소하였고 이러한 결과는 아크릴산의 그라프트 중합이 케냐프 섬유의 접착성을 향상시켜 시멘트 양생과정에서의 섬유와 시멘트 페이스트 간의 공극이 감소하여 생긴 결과로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 감마선 조사를 이용하여 케냐프 섬유 표면에 친수성 물질인 아크릴산을 그라프트 중합하였다. FT-IR과 그라프트율 결과를 통해 아크릴산이 케냐프 섬유 표면에 그라프트 된 것을 할 수 있었으며 반응 시간을 통해 그라프트 중합의 정도를 제어할 수 있다는 것을 확인 할 수 있었다. 접촉각 측정에서는 그라프트 된 케냐프 섬유가 그라프트 되지 않은 케냐프 섬유보다 더 높은 친수성을 갖는 것을 확인 할 수 있었다. 아크릴산이 그라프트 된 케냐프 섬유 혼합 시멘트의 경우 그라프트 되지 않은 케냐프 섬유 혼합 시멘트보다 더 낮은 투수비를 나타냈다. 결론적으로, 전자선 조사를 통해 아크릴산이 그라프트 된 케냐프 섬유는 시멘트와의 접착성이 향상되는 것을 확인 할 수 있었으며 이를 통해 시멘트 내의 공극이 감소하는 것을 유추할 수 있었다.

사 사

본 연구는 한국원자력연구원 기본연구사업 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

박승범, 이봉춘, 권혁준, 윤준식. 1998. 폴리프로필렌 섬유보강콘크리트의 역학적 특성 및 내구성에 관한 실험적 연구, 한국콘크리트학회 봄학술대회발표회 논문집, pp. 293-

298.

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

Allain C, Ausserre D and Rondelez F. 1985. A new method for contact-angle measurements of sessile drops. *J. Colloid. Interface. Sci.* **107**:5-13.

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.* **25**: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.

Hong KH, Liu H and Sun K. 2009. UV-induced graft polymerization of acrylamide on cellulose by using immobilized benzophenone as a photo-initiator. *Eur. Polym. J.* **45**:2443-2449.

Khalil HPSA, Yusra AFI, Bhat AH and Jawaid M. 2010. Cell wall ultrastructure, anatomy, lignin distribution, and chemical composition of Malaysian cultivated kenaf fiber. *Ind. Crop. Prod.* **31**:113-121.

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**:399-404.

Soroushian P, Elzafraney M, Nossoni A and Chowdhury H. 2006. Evaluation of normal-weight and light-weight fillers in extruded cellulose fiber cement products. *Cem. Concr. Compos.* **28**:69-76.

Vickers PE, Watts JF, Perruchot C and Chehimi MM. 2000. The surface chemistry and acid-base properties of a PAN-based carbon fibre. *Carbon* **38**:675-689.

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.

Zhao ZP, Li J, Zhang DX and Chen CX. 2004. Nanofiltration membrane prepared from polyacrylonitrile ultrafiltration membrane by low-temperature plasma I. Graft of acrylic acid in gas. *J. Membr. Sci.* **232**:1-8.

Manuscript Received: April 9, 2014
Revised: May 19, 2014
Revision Accepted: May 29, 2014