

論文

미세역학적시험법과 음향방출을 이용한 Jute 및 Hemp섬유/폴리프로필렌 복합재료의 내구성 및 계면 평가

김평기*, 장정훈*, 김성주*, 박종만*+, 황병선**

Interfacial and Durability Evaluation of Jute and Hemp Fiber/Polypropylene Composites Using Micromechanical Test and Acoustic Emission

Pyung-Gee Kim*, Jung-Hoon Jang*, Sung-Ju Kim*, Joung-Man Park*+, Byung-Sun Hwang**

ABSTRACT

Interfacial evaluation and durability of Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP) composites were investigated. Moisture content of various treated conditions were measured by thermogravimetric analyzer (TGA). After boiling water test, mechanical properties and IFSS between Jute, Hemp fibers and PP matrix decreased. On the other hand, work of adhesion increased due to swelled fibril by water. Surface energies of Jute and Hemp fibers before and after boiling water test were obtained using dynamic contact angle measurement. IFSS was not always consistent with thermodynamic work of adhesion. In boiling water case, since Jute and Hemp fibers could be swelled by water, surface area and moisture infiltration space increased. Environmental effect on microfailure modes of Jute or Hemp fibers and Jute or Hemp fibers/PP composites were obtained by observing via optical microscope and by monitoring acoustic emission (AE) events and their AE parameters. After boiling water test, unlike Hemp fiber, microfailure process of Jute fiber could occur due to low tensile strength by swelled fibril. In addition, AE events occurred more and AE amplitude and energy became lower than those of before boiling water test.

초 록

Jute와 Hemp 섬유/폴리프로필렌 (PP)의 내구성 및 계면 평가는 끓는 물 실험 전·후로 해서 조사되었고 끓는 물 실험 전·후에 따른 Jute와 Hemp 섬유의 수분함량은 TGA를 통해 측정되었다. 끓는 물 실험 후, Jute, Hemp섬유와 폴리프로필렌 기지재 사이의 계면전단강도와 기계적 물성은 감소하였다. 반면에 물에 의해 부풀어 오른 미소섬유에 의해 미처리경우와 비교해서 접착일은 증가를 하였다. 그리고 끓는 물 실험 전·후의 Jute, Hemp섬유와 폴리프로필렌의 표면에너지는 동 접촉각을 통해 얻어졌다. 계면전단강도는 항상 열역학의 접착일과 일치하지는 않는다. 끓는 물 내에서, Jute와 Hemp 섬유는 물에 의해 부풀어지게 된다. 그래서 표면적과 수분 침투공간이 증가 한다. 끓는 물 실험 전·후의 Jute와 Hemp 섬유 미세파괴 경향은 명백하게 다르다. Jute와 Hemp 섬유/폴리프로필렌 복합재의 환경적 영향에 의한 미세파괴 형태는 광학 현미경을 통한 관찰과 음향 방출 수와 에너지에 의해 상호 일치함을 보여주었다. 끓는 물 실험 이후, Jute 섬유는 Hemp 섬유와 달리 부풀어진 피브릴에 의한 낮은 인장강도에서 나타나는 미세파괴 형태를 보여주었다. 또한, 부풀어진 피브릴에 의해 미세파괴시 음향 방출 수는 증가를 하였으며, AE 진폭과 에너지는 감소하였다.

Key Words : 천연섬유 (Natural fiber), 내구성 (Durability), 계면전단강도 (Interfacial shears strength), 미세역학적시험법 (Micromechanical test), 음향방출 (Acoustic emission)

* 경상대학교 나노·신소재 공학부 고분자공학전공, 공학연구원

*+ 경상대학교 나노·신소재 공학부 고분자공학전공, 공학연구원, 교신저자(E-mail:jmpark@gnu.ac.kr)

** 한국기계연구원 복합재료그룹

1. 서론

지난 20년 목질섬유소는 고분자 내 강화 요소로써 각광받고 있다 [1,2]. 친환경 복합재는 기존의 복합재를 넘어 생분해성, 친환경성, 낮은 밀도와 가격, 높은 비강도 등의 많은 장점을 가지고 있다 [3-5]. 반면, 친환경 복합재는 단점도 있다. 예를 들어, 강한 극성의 수산화기를 포함하는 목질섬유소로 조성된 친수성인 천연섬유와 소수성인 기지재 수지의 결합은 좋지 못하다. 그래서 계면 결합력을 증대시키기 위한 섬유표면처리가 필요하다 [6,7]. 계면 결합력은 표면의 젖음성과 표면 에너지, 친수성기, 소수성기 화학적 상화작용 화학적 반응성기 그리고 섬유표면의 거칠기에 영향을 받는다. 내구성은 친환경 복합재의 고유물성으로써 중요한 물성 중 하나이다. 천연섬유의 분해는 자유 수산화 이온과 물 분자가 기지재를 통해 퍼지는 것에서 시작 된다[8].

이전까지 끓는 물 실험법은 완벽하게 이해되지 않았다. 그러나 많은 연구자들이 끓는 물 실험의 메커니즘을 연구함으로써 끓는 물 실험 역할의 예언이 가능해 졌다. 젖음은 좋은 계면 결합력에서 얻을 수 있는 이익이라고 볼 수 있다. 계면 접착력은 섬유와 기지재 물질 사이의 계면 접촉 면적에서 산-염기 결합에 기여하는 많은 반응기들에 의존된다. 섬유 표면의 산-염기 결합은 주어진 기지재 물질이 가진 접착도를 조절하기 위한 중요한 요인이다. 그래서 기지재가 가진 산-염기 결합이 사전에 조사 된다면 섬유와 기지재간의 최적한 조합을 가능하게 할 수 있다. 동 접촉각 측정을 통해 산-염기 결합 조성의 평가가 가능하다. 그리고 짧은 범위의 수소 결합은 접착에 중요한 개념으로 적용된다는 Fowkes의 제한에 따른다 [9-11]. 동 접촉각 측정을 통한 산-염기 결합 조성과 계면전단강도가 항상 일치하지는 않는다. 미세파괴의 규명은 복합재 구조의 파괴 거동 조사의 매우 중요한 단계이다. 이에, 음향방출은 잘 알려진 미세파괴 메커니즘을 규명하는 중요한 비파괴 시험방법 중 하나이다[12-14].

본 연구에서는 Jute와 Hemp 섬유/폴리프로필렌 복합재의 계면 물성을 미세역학적 시험법을 이용해서 평가하였다. 또한, 친수성 Jute와 Hemp 섬유/소수성 폴리프로필렌 복합재를 끓는 물 실험하에서 환경시험을 실행하였다. Jute와 Hemp 섬유/폴리프로필렌의 환경적 변화에 따른 미세파괴 모드는 광학현미경과 음향방출을 통해 관찰 되어졌다.

2. 실험

2.1 실험재료

Hemp and Jute섬유는 미국의 Carol Leigh's Hillcreek Fiber Studio사의 제품으로 천연섬유복합재료의 강화 섬유로 사용되었다. 열가소성 기지재로 폴리프로필렌 (폴리미레사,

한국)을 사용하였다. 동 접촉각 측정 용매로는 탈이온화 된 증류수, formamide (대정화학사, 한국), diiodomethane (Tokyo Kasei Kogyo사, 일본), ethylene glycol (동양화학공업사, 한국)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 내구성 실험

내구성 테스트를 위한 시편을 100℃ 끓는 물에 1시간 넣은 후, 흡수된 수분을 상온에서 2시간 동안 시편의 안정화를 위해서 증발 시켰다. 천연섬유 복합재료는 습도와 온도가 내구성에 큰 영향을 준다. 끓는 물 실험은 100℃ 끓는 물을 이용한 극한 조건을 통해 섬유와 기지재료 사이 수분을 가속 침투시킴으로써, 장기적인 내구성을 짧은 시간에 간접적으로 확인할 수 있는 시험 방법이다.

2.2.2 열분석

본 연구에는 미국 TA사의 Thermal Analyst 2100이 사용되었다. 섬유의 열 안정성과 수분 및 휘발성 물질의 함량을 조사하기 위해 TGA (Thermogravimetric Analysis)를 이용하여 질량 감소량을 측정하였다. 실험온도조건은 30℃에서 700℃까지의 범위 내에서 실험되어졌고, 승온 속도는 분당 20℃이다.

2.2.3 단섬유 인장강도 측정

끓는 물 실험 전·후의 Jute and Hemp 섬유를 게이지 길이가 20 mm로 하여 프레임에 스카치테이프를 사용하여 각각 고정시킨다. 단 섬유 실험은 영국 Lloyd사의 LR 10K UTM을 사용하였고, 시험 속도는 분당 0.5mm로 하였다. Jute와 Hemp섬유의 인장강도는 통계적으로 의미 있는 데이터를 얻기 위해 60개의 시편을 사용하였고, 그 실험 결과는 unimodal과 bimodal Weibull 분포를 이용하여 분석 하였다. 한 타입의 결점을 기본으로한 섬유의 파단 과정에 대한 누적 unimodal Weibull 분포를 나타내는 함수는 아래와 같다 [15].

$$F(t)=1-\exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^{\beta}\right] \quad (1)$$

여기서, α 는 크기변수를 나타내고 β 는 형태변수를 나타낸다. 두 타입의 결점을 기본으로 한 누적된 bimodal Weibull 분포를 이용한 섬유 파단 과정의 해석은 다음과 같다.

$$F(t)=1-\left\{p\exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha_1}\right)^{\beta_1}\right]+q\exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha_2}\right)^{\beta_2}\right]\right\} \quad (2)$$

$$p + q = l$$

여기서 p 는 낮은 강도 값을 가지는 부분이고, q 는 큰 강도 값을 가지는 부분이다. α_1 과 β_1 은 낮은 강도 값에서의 크기 변수와 형태변수를 나타내며, α_2 와 β_2 는 큰 강도 값에서의 크기변수와 형태변수를 나타낸다.

2.2.4. Microdroplet 시험준비와 계면전단강도 측정

Jute와 Hemp섬유/폴리프로필렌 복합재의 계면전단강도는 microdroplet 시험으로 측정 되어졌다. Jute와 Hemp 섬유를 강철 틀에 일정한 간격으로 고정시킨 후, 핀의 끝을 이용하여 Jute와 Hemp섬유에 폴리프로필렌 기지재의 microdroplet을 형성하였다. 그리고 폴리프로필렌 microdroplet을 약 20 0℃에 1분간 놓아둔다. 그러면 동그란 형태의 폴리프로필렌 microdroplet 시편이 만들어진다. Microdroplet 시편을 특별히 고안된 마이크로미터기에 고정 시키고 테스트를 진행하였다. 계면전단강도는 아래의 식을 통해 얻을 수 있다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \quad (3)$$

여기서, F 는 적용된 하중이며, D_f 는 섬유의 직경, L 은 기지재속에 함침된 섬유의 길이이다.

2.2.5. 젖음성과 표면에너지의 측정

Jute와 Hemp 섬유의 동 접촉각은 핀란드 KSV사 Sigma 70의 Wilhelmy plate 방법을 이용하여 측정하였다.

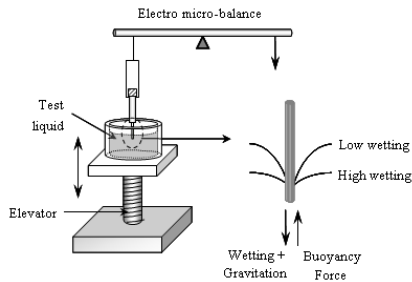


Fig. 1 Methodology of dynamic contact angle measurement.

실험의 측정 용매로는 탈이온화 된 증류수, formamide, ethylene glycol, 그리고 diiodomethane을 사용하여, 다양한 처리 조건을 가진 Jute와 Hemp 섬유의 동 접촉각 측정, 계면에너지, donor와 acceptor 조성, polar와 dispersive 표면 자유 에너지를 측정하였다. Wilhelmy plate 방법의 기본 식은 아래와 같다.

$$F = mg + P\gamma_{LV} \cos \theta - F_b \quad (4)$$

여기서 F 는 전체 하중이고, m 은 시편의 질량을 나타내며, g 는 중력가속도이다. F_b 는 부력, P 는 섬유둘레길이이며 γ_{LV} 는 측정 용매의 표면장력을 나타내고 $F - mg$ 는 측정된 하중과 동일하다. 그 이유는 부력은 물의 표면에서는 "0"이기 때문이다. 그래서 식 (4)를 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\cos \theta = \frac{Mg}{\pi D \gamma_{LV}} \quad (5)$$

여기서, M 은 측정된 하중이다. 전체 표면에너지, γ^T 는 Lifshitz-van der Waals 조성, γ^{LW} 과 산-염기조성, γ^{AB} 의 각각의 합이다. 고체와 액체에 대한 것은 다음과 같다.

$$\gamma_s^T = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB}, \quad \gamma_L^T = \gamma_L^{LW} + \gamma_L^{AB} \quad (6)$$

산-염기조성 (또는 수소결합)은 acceptor, γ^+ 와 donor, γ^- 의 조성을 포함한다. 그리고 고체와 액체에 대해서는 아래와 같이 주어진다.

$$\gamma_s^{AB} = 2(\gamma_s^+ \gamma_s^-)^{\frac{1}{2}}, \quad \gamma_L^{AB} = 2(\gamma_L^+ \gamma_L^-)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

이러한 위의 조성에 대한 계산과정은 수정된 접촉일을 구하는 Young-Dupre식을 따르며 그 식은 아래와 같이 주어진다.

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_s^{LW})^{\frac{1}{2}} + 2 \left[(\gamma_s^- \gamma_L^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (8)$$

고체의 γ_s^{LW} 는 극성 액체의 동 접촉각 측정으로부터 얻을 수 있다. 측정 용매 중 diiodomethane과 같이 donor와 acceptor가 없는 비극성 액체를 사용했을 경우에는 이 식이 아래와 같이 간단하게 표현될 수 있다.

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_s^{LW})^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

여기서, γ_L , γ_L^{LW} 와 γ_L^+ 그리고 γ_L^- 은 측정용매로부터 알

려져 있는 값이고, $\cos\theta$ 는 식 (5)를 통해서 알 수 있다. 일반적으로 고체의 표면에너지로 알려져 있는 값은 dispersive와 polar 조성의 표면 자유 에너지가 합쳐져 있는 값이고, 접착일과 섬유와 기지재 사이의 계면 접착력에 영향을 미친다. Polar와 dispersive 자유에너지를 계산하기 위한 Owens-Wendt 식은 아래와 같이 표현된다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\left(\gamma_s^d \gamma_L^d\right)^{\frac{1}{2}} + 2\left(\gamma_s^p \gamma_L^p\right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

여기서, γ_L , γ_L^d 와 γ_L^p 는 이미 알려져 있는 값이고, γ_s^p , γ_s^d 는 측정된 접촉각으로부터 계산 해 낼 수 있다. 결국 섬유와 기지재의 dispersive와 산-염기 조성은 계산 될 수 있는 것이다. 또한 아래의 식을 이용하여 계면에서 섬유와 기지재이 접착일을 계산할 수 있다.

$$W_a = 2\left[\left(\gamma_F^{LW} \gamma_M^{LW}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\gamma_F^{-} \gamma_M^{+}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\gamma_F^{+} \gamma_M^{-}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (11)$$

2.2.5. 단 섬유 복합재 시편 준비 및 음향방출 측정

SFC 시편이 크기는 넓이가 5mm, 게이지 길이 30mm, 두께가 1mm이다. SFC 시편은 준비된 두 개의 폴리프로필렌 시트 사이에 Jute 또는 Hemp 단 섬유를 넣은 후, 폴리프로필렌을 약 200 °C 에서 약한 압축을 가해서 만든다. 그리고 만들어진 시편을 투명하게 하기 위해 빠르게 냉각시켰다. 음향방출 시험을 위한 SFC 시편은 특별히 제작된 소형 UTM (WD Industrial Inc., 한국)을 사용하여 인장 실험을 하였다. 사용된 load cell은 100kgf 이고, 시험 속도는 분당 0.5mm로 시험하였다. 그 후, 단섬유, 단섬유와 기지재간의 계면의 미세파괴 메카니즘은 음향방출신호로 관찰된다.

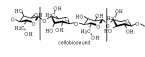
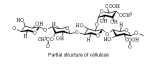
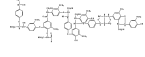
복합재료 구조 내에서 미세파괴 메카니즘 측정은 복합재 구조의 파괴 거동 조사에서 가장 중요한 요인 중의 하나이다. 음향방출 (AE)는 비파괴시험법 중 하나로써 잘 알려져 있다. 본 연구에서, 음향방출시험은 기계적 시험과 같이 병행된다. 시험 시편을 UTM에 물린 후, AE PZT센서를 시편의 중앙에 진공 그리스를 이용해서 부착시킨다. AE 신호는 소형센서 (Wide band, WD model, Physical Acoustics Co.)을 이용해서 얻었으며, 이는 55 Ref. V/(m/s) [-62.5 Ref. V/mbar]의 피크 감도와 125 [650] kHz에서의 공명주파수 (resonant frequency)를 가졌다. 센서에서 나오는 신호는 preamplifier에서 40dB로 증폭시켰으며, threshold 수준은 40 dB로 맞췄다. Wide band PZT 센서는 시편의 중앙에 고정되어졌다. 미세파괴로부터 발생된 탄성파는 PZT 센서를 통해 전압신호로 변환되어 읽혀진다.

3. 결과 및 토의

3.1 Jute와 Hemp 섬유의 형태 및 구조분석

Table 1은 Jute와 Hemp 섬유의 대표적 화학적 조성인 cellulose,

Table 1 Chemical compositions of Jute and Hemp fibers

Composition	Chemical structure	Contents (%)	
		Jute fiber ^{a)}	Hemp fiber ^{b)}
Cellulose		58-63	60-72
Hemi-Cellulose		21-24	11-19
Lignin		12-14	2-5

a) Cited from Ref. 16

b) Cited from Ref. 17

hemi-cellulose와 lignin의 화학적 구성을 나타내는 것이다. Cellulose는 섬유의 골격을 이루고 있는 주성분으로 cellulose의 수산기는 인접한 다른 cellulose 분자쇄의 수산기와 수소결합을 형성함으로써 피브릴을 형성하며, 부분적으로 결정화한다. Cellulose는 약품에 대한 저항성이 매우 강하다. Hemi-cellulose는 여러 종류의 탄소화물 복합체로 화학적 조성이 cellulose와 비슷하지만 분자량이 더 작다. Hemi-cellulose는 수분과의 친화력이 강하여 물에 의한 섬유의 팽윤성을 증가시켜 섬유의 유연성 및 이에 따른 섬유 간 결합을 향상시키거나 직접 수소결합을 하기도 한다. 이 때문에 인장 강도나 파열강도 등 주로 섬유 간 결합에 영향을 받는 강도를 증가시키거나, hemi-cellulose의 함량이 많을수록 인장강도는 저하된다. Lignin은 천연섬유의 화학적 구성성분 중 가장 복잡한 화합물로 아직까지 완벽하게 밝혀져 있지 않은 물질 중의 한가지이다. 이는 페닐-프로판을 기본 단위로 하여 형성된 무정형의 복잡한 화합물로서 목재 세포와 세포를 서로 결합시키는 접착제 역할을 하며, 목재 세포를 강고하게 하는 역할을 한다. 그러나 섬유의 팽윤을 떨어뜨리고 섬유 간 결합을 방해하여 천연섬유의 인장강도를 떨어뜨리기도 한다.

Fig. 2는 Jute와 Hemp 섬유의 길이방향과 단면적의 형태를 보여준다. 두 섬유는 단면적의 형태가 둥근 형태가 아니며, 직경이 균일하지도 않다. 그리고, Jute 섬유는 표면이 더 거친 것을 보여준다. 왜냐하면, Jute 섬유는 Hemp섬유의 보다 더 bundle이 많게 구성되어있다. 이러한 섬유의 bundle은 계면 결합력에 영향을 준다. 왜냐하면, 섬유의 bundle은 섬유 표면의 거칠기에 영향을 주기 때문이다. 섬유 bundle의 형태

는 내구성에도 영향을 준다. 이러한 경우 그렇지 않은 경우보다 수분이 섬유 bundle 내로 쉽게 침투를 하게 된다.

Fig. 3은 처리조건에 따른 Jute와 Hemp섬유의 TGA 결과를 보여준다. Hemp의 열적 안정성은 Jute 섬유보다 더 높다. 그리고 수분 함유량은 끓는 물 실험 이후, 증가하게 된다. Jute 섬유는 약 6.5 wt%, Hemp fiber는 약 5.2 wt% 증가하였다.

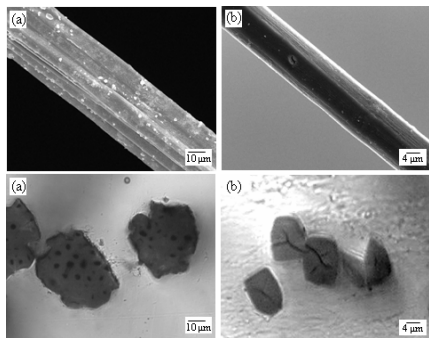


Fig. 2 Morphology in diameter direction and cross-section of natural fiber; (a) Jute fiber and (b) Hemp fiber.

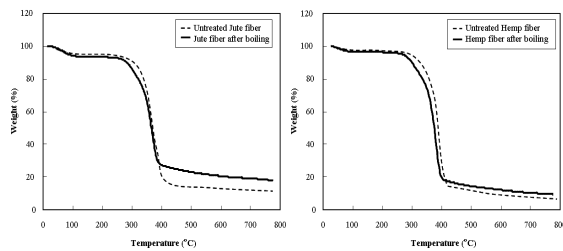


Fig. 3 Thermogravimetric Analysis (TGA) curves of Jute and Hemp fiber with treated condition; (a) Jute fiber and (b) Hemp fiber.

3.2 끓는 물 시험 전·후의 Jute와 Hemp 섬유의 기계적 물성

Table 2는 Jute와 Hemp 섬유의 기계적 물성을 보여준다. 끓는 물 실험 후 Jute와 Hemp 섬유의 인장강도는 두드러지게 감소한다. 왜냐하면 섬유 다발이 물에 의해 부풀어 오르면서, 섬유의 기계적 물성이 저하되었기 때문이다. Fig. 4는 끓는 물 실험 전·후의 게이지 길이가 20 mm인 미처리 및 처리 된 Jute와 Hemp 섬유의 누적 된 강도 분포를 나타낸다. Jute 섬유는 bimodal Weibull 분포 곡선 보다는 unimodal Weibull 분포 곡선의 경우가 실험적으로 측정하여 얻는 데이터와 더 일치한다는 것을 쉽게 확인 할 수 있다.

반면, Hemp섬유는 unimodal Weibull 분포 곡선보다는 bimodal Weibull 분포 곡선의 경우가 실험적으로 측정하여 얻는 데이터와 더 일치한다는 것을 쉽게 확인 할 수 있다.

3.3 계면전단강도 (IFSS)

Table 3은 micro-droplet 시험으로 측정된 처리조건에 따른 Jute와 Hemp섬유/폴리프로필렌의 계면전단강도를 보여준다. 끓는 물 실험 이후, 수분이 섬유의 bundle 안으로 침투하여 섬유 표면과 폴리프로필렌 계면 사이에 물 층이 생기므로 해서 계면 전단강도가 감소되어진다.

Fig. 5는 끓는 물 실험 전·후 Jute와 Hemp섬유/폴리프로필렌 복합재료의 debonding 힘과 함침 면적간의 상관관계를 나타내는 곡선이다. 함침 면적은 동일한 직경을 가진 일반적인 섬유와는 달리 천연섬유의 경우 직경이 균일하지 못하기 때문에 함침 길이 대신에 사용한 값이다. 임계 함침 면적의 의미는 이 포인트 뒤에서부터는 섬유의 파괴가 일어난다는 것이다. 임계함침면적이 넓어지면, 섬유와 기지재 사이의 전단응력이 섬유의 강도보다 커지게 된다. 그리하여, 섬유가 기지재에서 풀·아·웁

Table 2 Mechanical properties of Jute and Hemp fibers

Fiber Types	Boiling Water Condition	Diameter (µm)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)	COV ²⁾	α ³⁾	β ⁴⁾	α_1	β_1	α_2	β_2
Jute	Before	36.5 (5.5)	1022 (331) ¹⁾	90 (18)	1.2 (0.4)	32.4	1144	3.3	1015	2.1	1170	3.9
	After	36.6 (5.4)	709 (209)	49 (12)	1.6 (0.4)	29.5	795	3.4	714	3.3	932	5.7
Hemp	Before	14.4 (3.9)	1522 (433)	109 (23)	2.2 (0.7)	28.4	1724	3	1248	5	1978	9
	After	20.3 (5.4)	1206 (436)	64 (21)	3.0 (0.7)	36.2	1306	3	1148	6	1492	3

1) Standard deviation (S.D)

2) Coefficient of variation (COV) for fiber tensile strength (%)=S.D./mean x 100

3) Scale parameter for fiber tensile strength

4) Shape parameter for fiber tensile strength

Table 3 IFSS of Jute and Hemp fibers/Polypropylene using microdroplet test

Fiber Types	Boiling Water Conditions	Diameter (μm)	Embedded length (μm)	Area (μm^2)	Load (gr)	IFSS (MPa)
Jute	Before	50.2 (6.9)	820 (152)	129135 (28992)	72.0 (22.4)	5.4 (0.9) ¹⁾
	After	46.3 (9.7)	797 (357)	116928 (59330)	26.4 (16.7)	2.1 (0.6)
Hemp	Before	30.3 (8.6)	801 (248)	77139 (34457)	22.7 (7.6)	2.8 (0.7)
	After	31.5 (6.6)	981 (265)	94872 (24328)	14.6 (4.9)	1.5 (0.2)

1) Standard deviation (S.D.)

Table 4 Acid-base interaction and polar-dispersion surface energy component (mJ/m^2) Jute and Hemp fiber

Type	Boiling water Condition	r_s^{LW}	r^-	r^+	r_s^{T}	r^{d}	r^{p}	r_s^{T}
Jute	Before	28.5	3.4	0.8	31.6	21.5	9.3	30.5
	After	35.7	7.8	0.9	40.1	21.8	18.4	40.2
Hemp	Before	30.6	6.9	1.7	37.3	20.7	18.1	38.8
	After	34.8	8.8	1.0	40.4	21.0	20.8	41.9

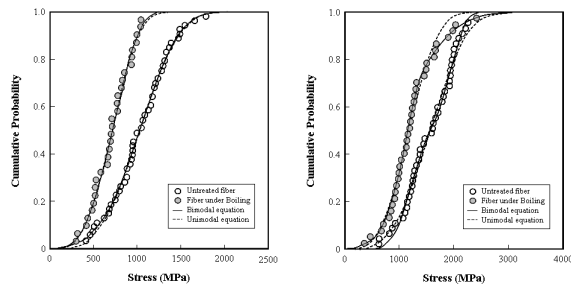


Fig. 4 The single fiber cumulative strength distribution for 20mm gauge length of the before and after boiling water test; (a) Jute and (b) Hemp fibers.

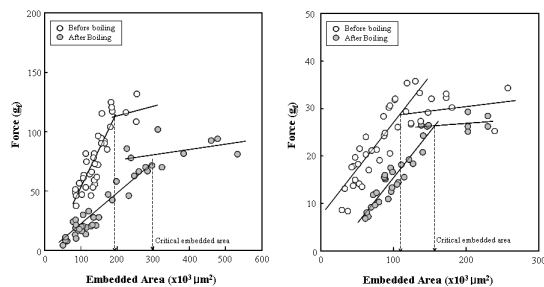


Fig. 5 Comparison of force vs embedded area before and after boiling water tests; (a) Jute fiber and (b) Hemp fiber.

되지 않고, 섬유에 파괴가 일어나게 된다. 여기서 주목할 것은 Jute와 Hemp섬유와 기지재간의 계면전단강도는 임계침투면적이 증가할 때, 감소한다는 것을 알 수 있다. 끓는 물 실험 이후의 계면전단강도는 감소한다.

3.4 끓는 물 실험 전·후의 Jute와 Hemp 섬유의 젖음성의 변화

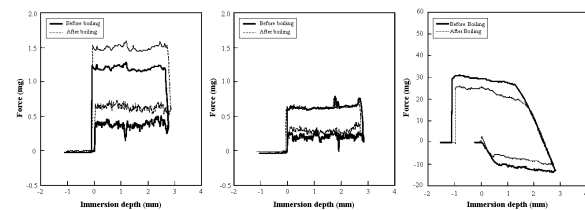


Fig. 6 Dynamic contact angle of Jute and Hemp fibers and polypropylene in water: for (a) Jute fiber (b) Hemp fiber; and (c) polypropylene.

Fig. 6은 끓는 물 실험 전·후의 Jute 섬유, Hemp 섬유와 PP의 동 접촉각의 결과를 보여준다. 친수성인 Jute와 Hemp 섬유와 소수성인 Polypropylene의 경우 끓는 물 실험에 의해 젖음성이 좋아진 것을 확인 할 수 있다. 여기서 주목할 것은 섬유의 표면이 Hemp fiber 보다 거친 Jute fiber의 경우 히스테리시스가 더 크게 나타나며, 끓는 물 실험 이후 젖음성도 Jute 섬유가 Hemp fiber에 비해 더욱 크게 나타난다. 이는 Jute 섬유의 bundle 사이로 수분이 보다 쉽게 침투 할 수 있기 때문에 이러한 결과가 나타났다고 판단된다.

Table 4는 Jute, Hemp섬유의 4가지 측정 용매로 계산되어진 산-염기와 polar-dispersion 표면 에너지 조성 (mJ/m^2)을 보여준다. 결과에서 볼 수 있듯이 끓는 물 실험 전·후의 Jute와 Hemp섬유와 PP의 표면 에너지를 비교해 보았을 때 Jute와 Hemp섬유 모두에서 끓는 물 실험 후에는 표면 에너지가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

이는 높은 표면에너지를 가진 수분에 의한 결과로써, 끓는 물 실험 이후, 수분에 의한 스웰링에 의해 나타난 결과라고 판단된다. Fig. 7은 Jute, Hemp섬유와 PP사이의 계면 전단강도와 접착일을 비교한 결과로써, 끓는 물 실험이후, 계면

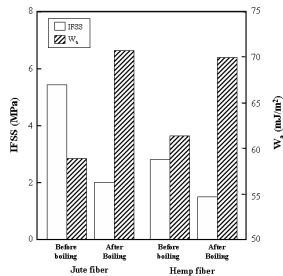


Fig. 7 Relationship between IFSS and work of adhesion between natural fibers and polypropylene.

전단강도는 떨어진 반면 접착일은 증가하는 상반된 결과를 살펴 볼 수 있다. 이는 친수성인 Jute와 Hemp 섬유의 경우 끓는물 실험에 의한 섬유 bundle내의 수분 침투로 인해 계면 전단강도는 떨어지나, 강한 표면에너지를 가진 수분에 의한 섬유의 표면에너지의 증가로 인해 접착일의 증가현상이 발생 하게 된 것이다.

3.5 Jute와 Hemp섬유의 미세파괴모드

Fig. 8은 Jute와 Hemp 섬유/PP 복합재료의 끓는 물 실험 이후, microdroplet pull-out 테스트 전후의 전형적인 미세파괴 현상을 나타낸다. microdroplet test 후의 미세파괴 현상을 살펴보면, microdroplet 변형이 살펴지지 않았다. 즉 약해진 계면 결합으로 인한 pull-out 형태를 나타낸다.

Fig. 9는 끓는 물 실험 전·후에서 인장시험을 진행한 Jute와 Hemp 섬유의 다른 미세파괴 모드를 보여준다. Jute의 경우 끓는 물 실험 전에는 섬유의 파단 형태가 높은 인장강도에서 반응하여 부러진 형태를 보이는 반면, 끓는 물 실험 후, 부풀어진 피브릴이 뜰어지면서 파괴되는 현상을 관찰 할 수 있다. 반면, Hemp섬유는 끓는 물 실험 후, 부풀어진 피브릴이 뜰어지면서 파괴되는 현상을 관찰 할 수 없었다.

Fig. 10은 끓는 물 실험 전·후 Jute와 Hemp섬유강화 폴리프로필렌 복합재의 인장에 따른 AE amplitude와 AE energy를 나타내고 있다. 이 결과는 앞서 나왔던, 인장시험을 진행한 Jute와 Hemp 섬유의 미세파괴 형상과 일치한다는 것을 알 수 있다. Jute 섬유의 경우 끓는 물 실험 이후, 부풀어진 피브릴이 뜰어지면서 생기는 미세 파괴에 의해, AE event 수는 증가를 하였으며, AE energy 값은 다소 감소를 하였다. Hemp 섬유의 경우 끓는 물 실험 이후, 섬유다발이 부풀지 않았다. 그래서 AE event수가 크게 증가하진 않고, 다만, AE amplitude 및 AE energy만 감소를 하였다.

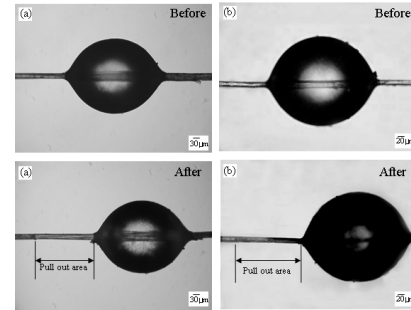


Fig. 8 Optical photos of pull-out patterns of natural fibers/PP after boiling water test using microdroplet test; (a) Jute fiber and (b) Hemp fiber.

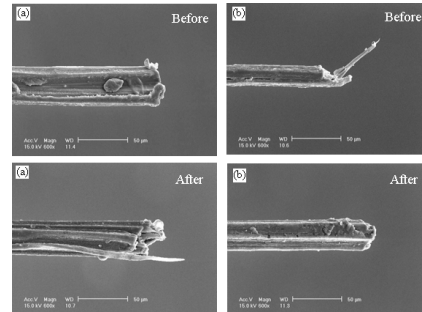


Fig. 9 Microfailure modes of Jute and Hemp fibers under tension; (a) Jute fiber and (b) Hemp fiber.

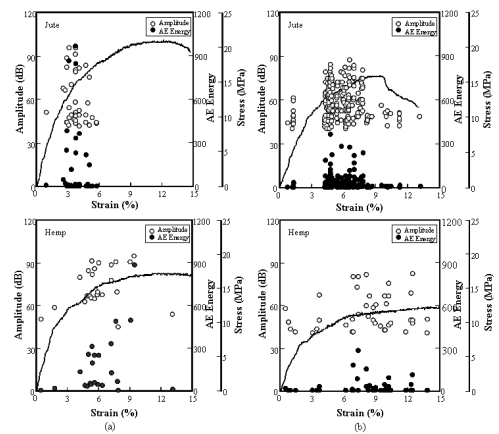


Fig. 10 AE amplitude and AE energy of Jute and Hemp fibers/PP composites: (a) before; and (b) after boiling water test.

4. 결 론

끓는 물 실험 전·후의 Jute와 Hemp 섬유강화폴리프로필렌 복합재의 미세파괴 메커니즘과 계면 물성을 미세역학적 시험법을 통해 측정하였다. Jute 섬유는 Hemp 섬유와 비교

해서 수분이 더 침투하기 쉬웠다. 그리고, 두 섬유 모두 끓는 물 실험 이후, 열적 안정성이 떨어진 것을 TGA를 통해서 측정하였으며, Jute와 Hemp 섬유의 인장강도 및 Jute, Hemp 섬유와 폴리프로필렌 사이의 계면 전단강도가 떨어진 것을 확인 하였다. 이 반면에, 접착일은 증가한 것을 확인 할 수 있다. 이는 끓는 물 실험 이후, 물에 의해 부풀어진 피브릴의 영향으로 판단된다. 즉 부풀어진 피브릴에 의해 섬유의 기계적 물성이 떨어졌을 뿐 아니라, 섬유와 기지재사이의 수분 침투로 인한, 계면 물성의 저하가 나타난 것이다. 반면, 접착일이 증가한 원인은 수분은 높은 표면 에너지를 가지고 있으므로, 친수성인 Jute와 Hemp 섬유가 끓는 물 실험 이후, 수분을 머금게 되어 접착일은 오히려 증가하는 경향을 나타낸다고 판단된다. 실험조건에 따른 Jute와 Hemp 섬유/폴리프로필렌 시스템에서 두 가지의 다른 미세파괴 모드를 microdroplet 시편과 미세 형태의 시편뿐만 아니라 인장하중이 가해진 상태에서 관찰되었으며, 끓는 물후의 음향방출 결과는 AE 진폭과 에너지가 감소하는 경향을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 경상대학교 부속 공학연구원의 지원을 받아 수행되었습니다. 이 연구에 참여한 김평기는 2단계 BK21 사업의 지원비를 받았습니다.

참고문헌

- 1) J. M. Felix, P. Gatenholm, "The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene," *J. Appl. polym. Sci.*, Vol. 42, 1991, pp. 609.
- 2) S. J. Eichhorn, C. A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L. Y. Maikambo, M. P. Ansell, A. Dufresne, et al., "Current International Research into Cellulosic Fibres and composites," *J. Mater. Sci.*, Vol. 36, 2001, pp. 2107.
- 3) S. Wong, R. Shanks and A. Hodzic, "Interfacial Improvements in Poly(3hydroxybutyrate)-flax Fibre Composites with Hydrogen Bonding Additives," *Composites Sci. and Technol.*, Vol. 64, 2004, pp. 1321-1330.
- 4) J. Gassan, "A Study of Fibre and Interface Parameters Affecting the Fatigue Behaviour of Natural Fibre Composites," *Compos. Part A*, Vol. 33, 2002, pp. 369-374.
- 5) M. Baiardo, E. Zini and M. Scandola, "Flax fibre-polyester Composites," *Compos. Part A*, Vol. 35, 2004, pp. 703-710.
- 6) J. Gassan and A. K. Bledzki, "The Influence of Fiber Surface Treatment on the Mechanical Properties of Jute-polypropylene Composites," *Compos. Part A* 1997;28A:1001-1005.
- 7) C. Baley, "Analysis of the Flax Fibres Tensile Behaviour and Analysis of the Tensile Stiffness Increase," *Compos. Part A*, Vol. 33, 2002, pp. 939-948.
- 8) C. Yi, F. Julio, Davalos, R. Indrajut, H. Y. Kim, "Accelerated Aging Test for Evaluations of Durability Performance of FRP Reinforcing Bars for Concrete Structures," *Compos. struct.*, Vol. 78, 2007, pp. 110-111.
- 9) N. Dilsiz and J. P. Wightman, "Effect of Acid-base Properties of Unsized and Size Carbon Fibers on Fiber/epoxy Matrix Adhesion," *Colloid and surface A*, Vol. 164, 2000, pp. 325-336.
- 10) K. V. Velde and P. Kiekens, "Wettability of natural fibres used as reinforcement for composites," *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 272, 1999, pp. 87-93.
- 11) J. M. Park, T. Q. Son, J. G. Jung, and B. S. Hwang, "Interfacial Evaluation of Single Ramie and Kenaf Fiber/epoxy Resin Composites using Micromechanical Test and Nondestructive Acoustic Emission," *Compos. Interf.*, Vol. 13(2-3), 2006, pp. 105-129.
- 12) J. M. Park, D. S. Kim and S. R. Kim, "Improvement of Interfacial Adhesion and Nondestructive Damage Evaluation for Plasma Treated PBO and Kevlar Fibers/epoxy Composites using Micromechanical Techniques and Surface Wettability," *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 64, 2003, pp. 431-445.
- 13) G. Romhany, J. Karger-Kocsis and T. Czigan, "Tensile Fracture and Failure Behavior of Technical Flax Fibers," *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 36, 2003, pp. 3638-3645.
- 14) J. M. Park, D. S. Kim and S. R. Kim, "Interfacial Properties and Microfailure Degradation Mechanisms of Bioabsorbable Fibers/poly-L-lactide composites using Micromechanical and Test and Nondestructive Acoustic Emission," *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 63, 2003, pp. 403-419.
- 15) T. H. Jung, R. V. Subramanian and V. S. Manoranjan, "Prediction of Fibre Strength at the Critical Length: a Simulation Theory and Experimental Verification for Bimodally Distributed Carbon Fibre Strengths," *J. Mater. Sci.*, Vol. 28, 1993, pp. 4489-4496.
- 16) Z. Ahmed, M. S. Haque, F. Akhter, "Study of the Chemical Composition of Different Pipeline Varieties of Jute Fibres," *Pakistan J. Biological Sci.*, Vol. 6:16, 2003, pp. 1463-1467.
- 17) A. B. Thomsen, A. Thygesen, V. Bohn, K. V. Nielsen, B. Pallesen, and M. S. Jorgensen, "Effects of Chemical-physical Pre-treatment Processes on Hemp Fibres for Reinforcement of Composites and for Textiles," *Ind. Crop. Prod.*, Vol. 24, 2006, pp. 113-118.