



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

상용화제와 표면개질이 천연고무/천연섬유 복합체의 물성에 미치는 영향



2021년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

이 규 환

공 학 석 사 학 위 논 문

상용화제와 표면개질이 천연고무/천연섬유 복합체의 물성에 미치는 영향

지도교수 이 원 기

이 논문을 공학 석사 학위논문으로 제출함



2021년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

이규환

이규환의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021 년 2 월 19 일



위 원 장 공학박사 엄 영 호 (인)

위 원 공학박사 이 봉 (인)

위 원 공학박사 이 원 기 (인)

Contents

Contents	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	v
1. 서론	1
1.1 연구 배경과 목적	1
1.2 이론적 배경	3
1.2.1 그린복합재료	3
1.2.2 천연섬유	5
1.2.3 케나프 섬유	7
1.2.4 천연고무	10
1.2.5 에폭시화 천연고무	12
1.2.6 가황	14
2. 실험	16
2.1 재료	16
2.2 가공 및 분석 장비	18
2.3 복합재료의 제조	21
3. 결과 및 고찰	23
3.1 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체 특성	23
3.1.1 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 제조	23
3.1.2 섬유 함량에 따른 가교 특성	25
3.1.3 섬유 함량에 따른 경도	29
3.1.4 섬유 함량에 따른 응력-변형률 곡선	31
3.1.5 섬유 함량에 따른 인열 강도	34
3.1.6 섬유 함량에 따른 형태학적 특성	36
3.2 ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체 특성	38
3.2.1 ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 제조	38

3.2.2 ENR 함량에 따른 가교 특성	40
3.2.3 ENR 함량에 따른 경도	43
3.2.4 ENR 함량에 따른 응력-변형률 곡선	45
3.2.5 ENR 함량에 따른 인열 강도	47
3.2.6 ENR 함량에 따른 형태학적 특성	49
3.3 섬유 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체 특성	51
3.3.1 표면 개질에 따른 섬유의 구조 특성 변화	51
3.3.2 표면 개질에 따른 섬유의 형태학적 특성	55
3.3.3 섬유 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 제조	57
3.3.4 섬유 표면 개질에 따른 가교 특성	59
3.3.5 섬유 표면 개질에 따른 경도	62
3.3.6 섬유 표면 개질에 따른 응력-변형률 곡선	64
3.3.7 섬유 표면 개질에 따른 인열 강도	66
3.3.8 섬유 표면 개질에 따른 형태학적 특성	68
4. 결론	70
5. 참고문헌	72

List of Tables

Table 1. 케나프 섬유 함량에 따른 배합표(phr)

Table 2. 케나프 섬유 함량에 따른 가교 특성 비교

Table 3. 케나프 섬유 함량에 따른 기계적 특성 비교

Table 4. ENR 함량에 따른 배합표(phr)

Table 5. ENR 함량에 따른 가교 특성 비교

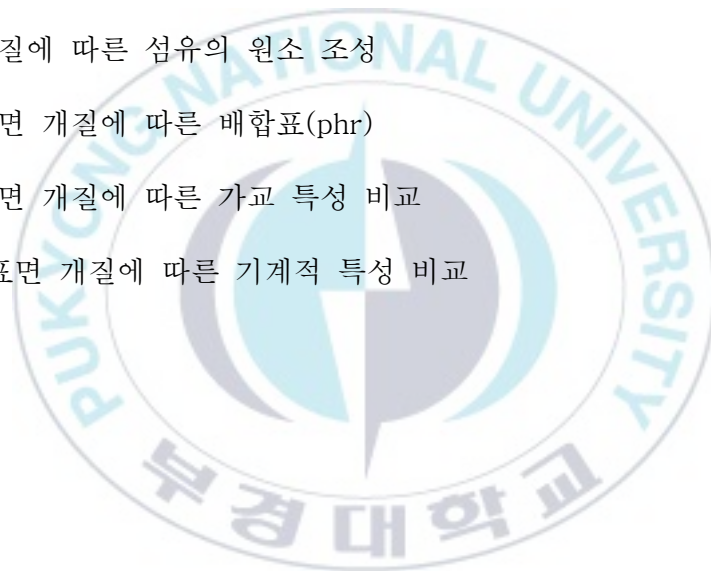
Table 6. ENR 함량에 따른 기계적 특성 비교

Table 7. 표면 개질에 따른 섬유의 원소 조성

Table 8. 섬유 표면 개질에 따른 배합표(phr)

Table 9. 섬유 표면 개질에 따른 가교 특성 비교

Table 10. 섬유 표면 개질에 따른 기계적 특성 비교



List of Figures

Figure 1. 천연고무의 구조.

Figure 2. 에폭시화 천연고무의 구조.

Figure 3. (a) ODR 측정을 통한 가교거동 분석법 및 (b) 케나프 섬유 함량에 따른 천연 고무 그린복합체의 가교 그래프.

Figure 4. 케나프 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 경도 변화.

Figure 5. 케나프 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 응력-변형률 곡선.

Figure 6. 케나프 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 인열 강도 변화.

Figure 7. 케나프 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 파단면 특성 변화($\times 100$, 250).

Figure 8. ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 가교 그래프.

Figure 9. ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 경도 변화.

Figure 10. ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 응력-변형률 곡선.

Figure 11. ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 인열 강도 변화.

Figure 12. ENR 적용에 따른 천연고무 그린복합체의 파단면 특성 변화($\times 100$, 250).

Figure 13. 표면 개질에 따른 케나프 섬유의 FT-IR 스펙트럼.

Figure 14. 표면 개질에 따른 섬유의 SEM-EDS 이미지.

Figure 15. 표면 개질에 따른 케나프 섬유의 표면 특성 변화($\times 100$, 250).

Figure 16. 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 가교 그래프.

Figure 17. 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 경도 변화.

Figure 18. 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 응력-변형률 곡선.

Figure 19. 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 인열 강도 변화.

Figure 20. 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 파단면 특성 변화($\times 100$, 250).

Effects of compatibilizer and surface modification on properties of natural rubber/fiber composites

Kyu Hwan Lee

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Recently, environmental problems in polymer industry such as huge waste treatment and generation of fine plastics are continuously emerging. Accordingly, the need for the use of eco-friendly natural resources such as natural fibers is being emphasized. Natural fibers have various advantages such as low density, high specific strength, and low price. However, the polar natural fibers have poor compatibility with a hydrophobic polymer matrix, leading to a decrease in mechanical properties.

In this study, the curing behavior and mechanical properties of natural rubber (NR) composites with different contents of Kenaf as a natural fiber were investigated. Although the hardness and modulus of the composites increased with the Kenaf content, their tensile strengths decreased due to the poor interfacial interaction between rubber and fiber and the fiber hardness. To improve interfacial properties, epoxidized natural rubber (ENR) and surface-modified fibers by alkaline or silane treatment were applied. The value of tensile strength and tear strength were slightly enhanced at 10 wt% of ENR in the rubber. In addition, the mechanical properties of the NR/ENR (90/10 by wt%) composites with surface-modified natural fibers were investigated. Modification of the fiber surface by alkali or silane treatment slightly improved the mechanical properties of the natural rubber/natural fiber composite. In particular, the silane-treated Kenaf showed more improved mechanical properties.

1. 서론

1.1 연구 배경과 목적

최근 폐기물 처리 문제 및 미세 플라스틱 발생으로 인한 문제 등 석유 기반의 소재의 대량 사용이 야기시키는 환경 문제에 대한 우려가 지속되고 있다. 이러한 문제는 다양한 산업 분야뿐만 아니라 생활 환경에서도 밀접한 관계가 있으며 전세계적으로 환경에 대한 관심이 커지면서 친환경적인 소재에 대한 관심이 증대되고 있다 [1,2].

기존 석유 자원 기반의 고분자복합재료는 이종 물질의 혼합과 경화 등으로 인해 사용 후 재활용이 쉽지 않고 자연에서도 분해가 거의 되지 않아 폐기가 어렵다는 점에서 환경 문제의 원인이 되고 있다. 석유자원의 고갈과 환경 문제에 대한 해결책으로서 많은 산업체들은 친환경적이고 지속 가능한 소재에 대한 연구를 활발히 하고 있으며 천연섬유의 활용이 하나의 대안으로서 관심을 받고 있다 [1,2].

천연섬유는 생산성이 높을 뿐만 아니라 생산 단가가 낮아 가격이 저렴하고 대량생산이 가능하다. 또한, 자연에서 분해가 가능하며 낮은 비중에 비해 우수한 기계적 특성을 가지기 때문에 친환경적인 보강재로서 활용이 가능하다는 장점이 있다. 반대로, 천연섬유는 친수성을 띠고 있어 수분에 민감하고 소수성을 띠고 있는 고분자 매트릭스와의 약한 계면 결합으로 인해 상용성이 좋지 않다는 단점이 있다 [3,4].

섬유와 매트릭스 사이의 계면결합은 복합재료의 높은 기계적 특성을 얻기 위해 매우 중요한 요소이다. 친수성을 띠는 천연섬유는 소수성의

고분자 매트릭스와의 낮은 계면 결합력으로 인해 복합재료의 성능을 저하시킬 수 있다. 이러한 문제를 해결하고 물성을 향상시키기 위해 섬유 표면 개질과 같은 방법을 통해 상용성을 개선시키는 것이 필요하다. 가장 일반적인 표면 처리 방법은 알칼리 처리, 실란 처리 등이 있다 [3,4].

본 연구에서는 천연섬유 함량에 따른 고분자 복합재료의 경화 거동 및 특성 변화에 대한 연구를 진행하였으며, 천연고무(Natural rubber, NR)/천연섬유 복합체에서 천연고무와 천연섬유 사이의 상용성 개선을 위해 에폭시화 천연고무(Epoxidized natural rubber, ENR)를 적용하였다. 또한, 천연섬유 표면처리 유무에 따른 NR/ENR 블렌드 조성물의 특성 변화를 검토하였다.



1.2 이론적 배경

1.2.1 그린복합재료

복합재료란 두 가지 이상의 성질이 다른 물질이 혼합하는 것을 말하며, 매트릭스(Matrix)와 보강재(Reinforced Material)로 나뉜다. 매트릭스는 보강재를 고정시키는 바인더 역할을 하며 하중을 보강재에 전달한다. 보강재는 재료의 강도 보강에 중요한 역할을 하며 원하는 복합재료의 물성 설계에 따라 선정한다. 두 재료들은 각기 다른 특성을 가지고 있지만, 적절한 혼합과 계면 결합 등을 통해 단독으로 사용할 때보다 우수한 물성을 나타낼 수 있다. 복합재료는 매트릭스의 종류에 따라 금속복합재료, 세라믹 복합재료, 고분자복합재료로 분류할 수 있다. 특히 고분자복합재료는 비강도가 크고 가볍고 성형성이 양호해 많은 산업분야에서의 수요가 꾸준히 증가하고 있다. 현재까지 고분자복합재료에 일반적으로 사용되는 보강재료는 석유 자원 기반의 합성섬유, 탄소섬유, 유리섬유, 카본블랙 등이 있으며, 자동차, 선박, 항공우주와 같은 다양한 첨단 산업 분야에서 금속을 대체하고 있다 [5,6].

석유자원의 고갈과 환경 문제에 대한 해결책으로서 많은 산업체들은 친환경적이고 지속 가능한 소재에 대한 연구를 지속하고 있으며 천연섬유의 활용이 하나의 대안으로서 관심을 받고 있다. 천연섬유는 과거부터 현재까지 오랜 시간 동안 의복, 농업, 생활용품 등에 유용하게 쓰여 왔으며 현재는 산업 분야에서도 새롭게 적용되고 있다 [7].

그린복합재료는 바이오 복합재료(bio composite)라고도 부르며 천연섬유

와 함께 생분해성 고분자 수지 또는 난분해성 고분자 수지로 이뤄진 복합 재료를 말한다. 생분해성 고분자와 천연섬유는 모두 자연에서 쉽게 분해 가능하기 때문에 환경 친화성이 뛰어나다. 또한, 보강재가 합성 고분자 물질일 경우에도 완전히 분해되지 않더라도 천연섬유 성분은 생분해되기 때문에 폐기물 양을 줄일 수 있어 비교적 친환경적이라 할 수 있다. 천연섬유는 가격이 저렴하고 낮은 밀도를 가지며 강도가 비교적 높다. 또한, 비중을 고려한 비강도도 뛰어나 합성섬유를 대체할만한 경쟁력을 가지고 있다. 가장 중요한 특징은 자연에 풍부할 뿐만 아니라 생분해성이며 친환경적인 소재라는 것이다 [8,9].

그린복합재료는 환경규제 등으로 인하여 가전제품, 자동차 내부 및 외부의 패널, 가구 등 여러 분야에서의 활용이 급격히 증가하고 있다. 특히, 독일 자동차 회사(BMW, Audi Group, Ford, Merceds), 말레이시아 자동차 회사(Proton company) 등 자동차 산업 분야에서 천연섬유를 활용한 복합 재료를 부분적으로 적용하고 있다. 또한, 천연섬유는 다공성 셀 구조로 방음 및 보온이 요구되는 건축용 내장재로도 활용될 수 있다 [5,6].

1.2.2 천연섬유

최근까지 합성 고무, 플라스틱 등의 사용이 급격히 증가함에 따라 석유 자원의 고갈과 환경문제에 대한 인식이 증가하고 있다. 이러한 문제에 대한 하나의 대안으로서 천연섬유와 같은 친환경적인 재료의 사용이 주목받고 있다.

천연섬유는 주성분에 따라 식물에서 원료를 얻는 것을 식물성 섬유라 하고 동물에서 원료를 얻는 것을 동물성 섬유라고 한다. 셀룰로오스를 주성분으로 하는 식물성 섬유는 줄기나 씨앗, 잎으로부터 얻을 수 있다. 양마(kenaf), 황마(jute), 대마(hemp) 등은 줄기, 목화(cotton), 코이어(coir), 케이폭(kapok) 등은 씨/열매, 사이잘(sisal), 헤네켄(henequen) 등은 식물의 잎에서부터 얻어지는 천연섬유로 잘 알려져 있다. 단백질 성분으로 구성된 동물성 섬유로는 견섬유(silk)와 모섬유(wool) 등이 있으며 식물성 섬유에 비해 생산의 한계로 인하여 가격면에서 훨씬 비싸다. 결국, 산업용으로 사용되는 천연섬유로서는 생산성 및 가격, 공정성, 공급 용이성 등을 고려하여 식물성 섬유가 널리 사용된다. 천연섬유의 특성은 종류와 얻어진 줄기, 잎, 열매 등에 따라서 차이가 나타난다. 또한 천연섬유가 재배되는 지리적 특성, 생장 조건 및 공정과 환경 등에 따라서도 천연섬유를 구성하는 성분의 함량이 다를 수 있다 [3].

천연섬유의 장점으로는 저렴한 가격, 낮은 비중, 높은 생산성, 생분해성 등이 있다. 천연섬유는 보강섬유로 사용할 때 기존의 유리섬유와 같은 합성섬유에 비해 인장강도나 인장탄성률이 낮아 기계적 물성의 향상을 기대하기 어렵다. 하지만, 천연섬유의 밀도($1.2\text{--}1.5\text{ g/cm}^3$)는 유리섬유의 밀도

(2.5g/cm^3)에 비해 낮기 때문에 비중을 반영한 비강도(specific strength) 및 비탄성률(specific modulus)면에서 유리섬유와 비슷하다. 이러한 이유로 천연섬유를 이용한 친화경 경량 소재 개발에 대한 연구가 지속되고 있다 [4].

천연섬유는 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌(lignin), 펙틴(pectin), 약간의 왁스(waxy) 등으로 구성되어 있다. 셀룰로오스는 베타 1,4 글루코시딕 가교(β -(1,4)-glucosidic bonds)로 연결된 무수 d-글루코스 단량체(d-glucopyranose units)로 구성된 선형 고분자이다. 셀룰로오스 내 존재하는 수산기(-OH)는 내외부의 수소결합을 형성하며 친수성을 가지게 만든다. 셀룰로오스의 중합도와 결정화도는 섬유의 물성과 셀(cell)의 안정성을 결정하는데 큰 역할을 한다. 헤미셀룰로오스는 수소결합으로 셀룰로오스 미세섬유에 결합되어 있으며 가지형 구조로 무정형이다. 헤미셀룰로오스는 약하게 가교된 상태로 존재하며 섬유의 물성에 크게 기여하지는 않지만, 친수성을 띠며 알칼리에 잘 용해된다. 리그닌은 지방족과 방향족의 복잡한 무정형 구조를 가지는 페놀계 화합물 형태의 탄화수소 고분자이다. 리그닌은 cell 벽 사이에서 다리 역할을 하고 섬유를 둘러싸며 마이크로 피브릴을 이룬다. 펙틴은 폴리카라사이드의 혼합물이고 왁스는 주로 섬유의 표면에 존재한다 [3,4].

1.2.3 케나프 섬유

케나프(Kenaf)는 서부 아프리카 원산의 아욱과(Malvaceae) 1년생 초본 식물로서 세계 3대 섬유작물 중 하나이며 주로 열대지방에서 많이 자란다. 케나프는 6개월에 약 4 m 정도의 크기로 자랄 정도로 생장이 빠르고 이산화탄소 흡수량이 많을 뿐만 아니라 저렴한 비용으로 쉽게 얻을 수 있다. 또한, 자연환경에서 분해되는 생분해성을 가지고 있어 친환경적 소재로 유용하게 쓰이고 있다 [10].

케나프 섬유는 인피 (나무 껍질)와 코어 (나무)에서 발견되며 셀룰로오스와 펙틴, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 비셀룰로오스로 구성되어 있다. 인피는 식물의 40%를 구성하고 있으며 셀룰로오스 함량이 높아 우수한 물성의 섬유를 얻을 수 있다. 이 때문에 옛날부터 의류, 로프 등에 사용되었다. 코어는 밀도가 낮고 높은 흡수성을 가지고 있어 흡수재에 사용된다. 케나프 섬유는 다른 섬유에 비해 펙틴, 리그닌, 헤미셀룰로오스와 같은 비셀룰로오스 함량이 많아 촉감이 거칠고 뻣뻣하다는 특징이 있다 [10,11].

▶ 천연섬유의 표면 처리

섬유와 매트릭스 사이의 계면결합은 복합재료의 높은 기계적 특성을 결정하는 매우 중요한 요소이다. 친수성을 나타내는 천연섬유는 소수성의 고분자 매트릭스와의 상용성이 떨어져 복합재료의 성능을 저하시킬 수 있다. 또한, 천연섬유의 친수성으로 인한 수분흡수와 표면의 왁스 성분은 계면결합력에 불리하게 작용하며 물성을 저하시킬 수 있다 [12,13].

천연섬유는 셀룰로오스 함량이 높고 이들의 결정 영역은 분자 내 수소결합에 의해 서로 결합되어 있다. 세포벽이 팽윤되거나 내부 셀룰로오스가

제거되지 않으면 매트릭스 수지는 천연섬유 내부로 침투할 수 없다. 이러한 이유로 결합력 향상을 위해 천연섬유를 표면 개질이 필요하다. 일반적인 표면처리 방법으로는 알칼리 처리(Alkaline treatment), 실란 처리(Silane treatment), 아세틸화 반응(Acetylation) 등의 화학적 개질 방법이 있다. 물리적 개질 방법으로는 전자빔 처리, 플라즈마 및 자외선 처리 등이 있다 [14,15].

① 알칼리 처리(Alkaline Treatment)

알칼리 처리방법은 천연 섬유의 가장 대표적인 화학적 개질 방법 중 하나이다. 알칼리 처리는 섬유 네트워크 구조의 수소결합을 파괴함으로써 이뤄진다. 즉, 섬유 외벽에 존재하는 헤미셀룰로오스, 리그닌, 왁스, 오일 등과 같은 물질을 제거하고 셀룰로오스를 해중합하여 짧은 길이의 결정체들을 외부로 노출시킨다. 알칼리 처리는 섬유 다발을 작은 섬유들로 피브릴화(fibrillation)하도록 유도한다. 수산화나트륨 수용액(NaOH, aqueous sodium hydroxide)은 천연섬유의 수산화기를 알콕시기(alkoxy group)로 치환시킨다 [14,15].

알칼리 처리는 헤미셀룰로오스 및 리그닌 등의 제거로 나타나는 미세기공과 표면의 거칠기를 증가시킴으로써 기계적 결합력을 향상시킬 수 있다. 또한, 섬유 표면에 노출되는 셀룰로오스 함량을 증가시킴으로써 반응 가능한 관능기 수를 늘릴 수 있다. 따라서, 천연섬유의 알칼리 처리를 통해 강도 및 강성도를 개선시키는 효과를 나타낼 수 있다 [15].

알칼리 처리는 수산화나트륨 수용액에 천연섬유를 침지시킴으로써 이뤄진다. 처리 조건에 따라 섬유의 밀도, 직경, 형태 등 물리적 특성이 변한다. 특히, 알칼리 수용액 농도에 따라 특성 변화가 주로 이뤄지는데 10% 이상의 높은 농도는 섬유 자체의 손상을 일으켜 오히려 물성의 감소를 시키기도 한다고 보고되어 있다 [16].

② 실란 처리(Silane Treatment)

실란 커플링제는 분자 내에 유기 관능기와 결합 할 수 있는 반응기와 무기재료를 결합할 수 있는 반응기를 함께 가지기 때문에 친수성을 띠는 천연섬유와 소수성 고분자와의 결합력을 향상 시킬 수 있다. 섬유를 실란 처리하는 방법은 스프레이 법, 습식처리법 등이 있다. 그 중에서도 습식 처리법은 섬유 표면 및 세포 외벽 개질을 동시에 할 수 있는 방법으로 처리 효율이 높고 균일한 처리가 되기 때문에 공업적으로 많이 이용된다 [17].

천연 섬유의 실란 처리는 가수분해, 축합 및 그래프팅 단계를 통해 이뤄진다. 먼저 섬유의 OH기와 실란의 알콕시기와 결합을 시키기 위해서 알콕시기를 가수분해시켜 반응성이 높은 실라놀기(Si-OH)로 만든다. 가수분해에 필요한 물은 셀룰로오스 자체가 함유하고 있는 물로 충분하지 않기 때문에 외부에서 공급하여 준다. 이 때, 실란의 알콕시기의 가수분해로 생성된 실라놀기는 다시 축합 반응을 통해 실록산 결합을 형성하는 반응을 수반한다. 축합 반응이 지속될수록 섬유와 반응할 수 있는 실라놀기가 감소하기 때문에 가수 분해 조건을 조절하여 준다. 실록산 형성 반응은 용매 및 온도, 실란 농도, pH 등과 같은 가수 분해 조건에 영향을 받는다. 주로 산성 조건하에서 축합 반응의 속도를 늦추고 실란의 가수 분해 속도를 촉진시킬 수 있다. 이후, 실라놀기와 섬유의 OH기와의 수소결합에 의한 흡착 및 가열에 의한 Si-O-C 결합 형성 및 잔류 실라놀기의 축합 반응을 통한 실록산 결합을 형성한다 [17,18].

천연섬유에 화학적으로 결합된 실란은 섬유의 극성기를 소수성으로 개질함으로써 소수성의 고분자와의 상용성을 향상시킨다. 또한, 섬유들 사이의 수소결합력을 약하게 하여 분산성도 향상시킬 수 있다 [18].

1.2.4 천연고무

천연고무(natural rubber, NR)는 헤비아 브라질리엔시스(Hevea Brasiliensis)로 불리는 파라 고무나무의 나무껍질에 태핑(tapping)이라는 상처를 내어 흐르는 라텍스액을 받아 응고된 고무상 고분자 물질이다. 구조적으로는 시스-1,4-폴리이소프렌(Cis-1,4-polyisoprene)이라고 불린다. 천연고무의 유리전이온도(Tg)는 -70 ℃이며 약간의 지방산과 단백질을 함유하고 있어 가황 공정을 촉진시킨다. 천연고무의 구조는 입체 규칙성을 가지고 있어 연신에 의해 결정성을 나타낸다. 이로 인해 다른 고무에 비해 높은 인장강도 값을 가진다 [19]. 천연고무는 많은 분야에서 널리 사용되는 다목적 소재 중의 하나이다. 천연고무는 저렴한 가격, 낮은 히스테리시스, 높은 탄성력, 우수한 동적 특성 및 피로 저항 특성과 같은 장점을 가지고 있지만 단독으로 쓰일 때는 기계적 물성이 좋지 않다. 기계적 물성을 향상시키기 위해서는 가교제, 가교촉진제 및 활성화제가 첨가제로서 사용되며 용도에 맞는 적합한 물성을 얻기 위해 보강재를 같이 넣어준다. 특히, 보강재를 넣어줌으로써 고무의 기계적 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 일반적으로 보강재로서는 카본블랙, 실리카, 탄산칼슘 등이 있고 유기 클레이와 같은 나노 크기의 충전재, 카본 나노 튜브, 그래파이트가 있다. 최근에는 석유자원 고갈 문제와 환경 규제로 인해 기존 보강재를 대체할 만한 자원으로 천연 섬유와 같은 친환경성 재료가 주목 받고 있다 [19,20]. 천연고무는 동적 특성, 내마모성, 기계적 특성 등이 합성고무에 비해 우수하기 때문에 방진용 고무, 자동차 타이어, 신발, 벨트 등 일반용품과 공업용품에 많이 사용되고 있다 [20].

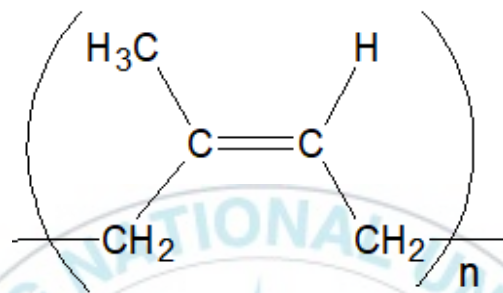


Figure 1. 천연고무의 구조.

1.2.5 에폭시화 천연고무

에폭시화 천연고무(Epoxidized natural rubber, ENR)는 천연고무의 변형된 형태로서 에폭시프렌(Epoxyprrene)이라고도 한다. 이중결합으로 인해 열, 산소, UV 등에 취약한 천연고무의 특성을 보완하기 위해 에폭시기를 도입하여 구조를 화학적으로 변형한 고무이다. 천연고무가 에폭시화되는 정도에 따라 화학적/물리적 성질이 달라질 수 있다. ENR은 천연고무와 아세트산 또는 포름산과 반응시켜 얻을 수 있다. ENR의 옥시란 고리는 친수성을 높이고 탄소 사슬 골격의 이중 결합 수를 감소시킴으로서 내열성과 내화학성을 향상시킨다. 또한, 폴리염화비닐(PVC), 아크릴로니트릴 고무(NBR) 등과 같은 극성 폴리머와의 혼화성을 향상시킨다 [20,21].

ENR은 천연고무에 에폭시기가 10, 25, 50 mol% 도입된 고무로서 일반적으로 ENR-10, 25, 50으로 나눌 수 있고 에폭시화도가 증가함에 따라 극성을 나타내는 정도가 커진다. 따라서 극성과 비극성을 동시에 가지며 상용제로서 사용 될 수 있다. ENR의 경우 NR이 가지는 구조적 특징으로 인해 변형 유도 결정화가 가능하며 NBR이 가지는 내유성과 부틸 고무와 유사한 가스 투과성을 가진다. 실리카로 강화된 ENR 고무는 회전 저항이 낮고 젖은 노면 제동력을 향상시켜 타이어 트레드에 주로 사용된다 [22].

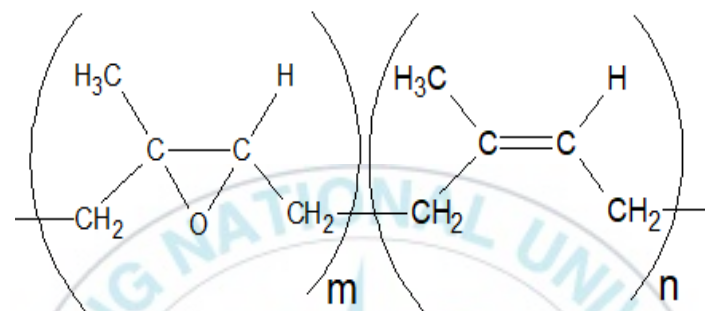


Figure 2. 에폭시화 천연고무의 구조.

1.2.6 가황

1839년 굿이어(Goodyear)가 황에 의한 NR의 가교방법을 발견한 이래 황이 가교제로 널리 이용되고 있다. 현재까지는 황 외에 유기과산화물 등 다양한 가교제가 사용되고 있다. NR, SBR, BR, NBR 등의 디엔계 고무는 활성 메틸렌기 또는 이중결합에 의한 가황 반응이 많고 EPDM이나 IIR과 같은 저불포화 고무는 라디칼 반응 또는 관능기를 이용하는 가황(가교)이 많이 이뤄진다 [23].

황은 S_8 고리형 분자이지만 159 °C에서 열 운동에 의해 S_8 고리가 열려 실모양의 분자로 되어 사슬모양의 황으로 발달한다. 개환된 황은 2가 라디칼(biradical)로 되고, 알과 메틸렌의 수소를 빼냄으로써 황만으로도 가황이 개시된다. 가황 반응은 다른 고무분자 간에서만뿐만 아니라 같은 분자 내에서 일어난다 [23,24].

고무상 탄성을 나타내는 고분자는 사슬 모양의 분자가 무질서하게 엉켜져 있는 덩어리로서 외력에 의해 분자 사이에 미끄러짐으로 인해 변형이 일어난다. 이때 가교를 통해 사슬간 결합을 통해 3차원 망상 구조가 이루어진다. 화학반응으로 1차 결합이 이뤄지면 신장시킬 때 인접 분자는 결합되어 있으므로 분자간 미끄러짐 성질이 생기기 어렵고 분자가 가진 엔트로피탄성 효과가 유지되어 외력 제거 시 원래의 상태로 돌아가는 탄성을 갖는다. 일반적으로 가교반응은 고분자 상호간의 화학반응이며 반응 기구에 따라 라디칼 반응, 이중결합의 반응, 측쇄 또는 말단 등에 존재하는 관능기와의 반응이 있다. 가황된 고무는 우수한 물성과 화학적 특성을 갖기 때문에 가황되지 않은 고무보다 활용하기에 용이하다 [23,24].

황만으로의 가황할 경우, 가공 시간이 길어짐에 따라 전력 낭비와 생산

성 감소 등의 문제가 발생한다. 이때, 가황 촉진제를 사용할 경우 159 ℃보다 낮은 온도에서도 황의 개환이 일어나기 때문에 가황 온도도 낮출 수 있고 최적 가황점에 도달하는 시간을 단축할 수 있다. 이를 통해 가황에 필요한 비용 절감이 가능하고 작업 능률을 올리며 고무의 물성을 개선시킬 수 있다. 촉진제의 효율을 증가시키기 위해 산화아연(Zinc oxide)이나 스테아린산(Stearic acid)와 같은 활성화제도 소량 사용하기도 한다 [23,24].

고무에 황이나 가황촉진제 등을 배합한 배합고무는 배합비율, 가황 온도 및 시간에 따라 최적가황 조건이 변한다. 최적가황 조건에 도달하기 전을 부족가황(under cure), 그 이후를 과가황(over cure)라 하고 그 정도가 심할수록 고무의 성질은 나빠진다. 배합고무는 가열함으로써 황과 결합되지만 동시에 열분해나 노화가 일어나기 때문인데 이 현상을 가황퇴화(reversion)라고 부른다 [25].

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용된 천연고무 SVR 3L은 베트남산의 PhuocHoa Rubber Co.에서 제조된 것을 사용하였다. 로비 본드(Lovi bond) 3.0~3.5의 밝고 맑은 색을 가진다. ENR-50은 에폭시화 천연고무로서 EKOPRENA사에서 제조된 것을 사용하였다. 무늬점도는 70~100 MU, T_g 는 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이며 천연고무 사슬에 도입된 에폭시화 정도는 50 mol%이다.

활성화제로서 ZnO는 Hanil chemical사에서 제조한 것을 사용하였다. ZnO는 NR, SBR, NBR 등에 유기 가황 촉진제를 써서 가황하는 경우 가황 촉진조제로서 첨가하며 이때, 스테아린산(stearic acid)와 병용하여 사용한다. 또한, 충전제 또는 백색안료로서 사용된다. 가교조제로 사용되는 St/A(stearic acid)는, LG household & health care사에서 제조된 PH-100을 사용하였으며 평균 분자량은 284 g/mol, 녹는점 $71\text{--}72\text{ }^{\circ}\text{C}$, 비중은 0.94 g/cc이다. 산화방지제로서 사용된 Butylated Hydroxy Toluene(BHT)는 LANXESS사에서 제조한 것을 사용하였다.

가황제의 경우 Sekwang chemical에서 제조된 Sulfer를 사용하였다. 비중은 2.0 g/cc, 융점은 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.

N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide(CZ)는 황 가교시 사용되는 가교 촉진제로서 OCI Company Ltd.에서 제조한 것을 사용하였다. CZ는 지효성 촉진제로서 단독 또는 TT, TS 등과 같은 가황촉진제와 병용이 가능하다.

본 연구에 사용되는 천연섬유는 30 mm로 재단된 케나프 섬유로서 SOO industry사에서 제조한 것을 사용하였다. 섬유의 알칼리 처리에 사용되는 강염기성 수용액을 제조하기 위해 OCI Company Ltd사의 NaOH를 사용하였으며 실란 커플링제로는 Shinetu사의 Bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetra sulfide(SI-69)를 사용하였다.



2.2 가공 및 분석 장비

① Kneader

첨가제를 원료고무 중에 균일하게 분산시키기 위하여 Daiea (Japan)사의 model PBV-1 mixer 밀폐형 니더를 사용하였다.

② Roll mill

혼련된 컴파운드의 내림 작업과 가교제 및 촉진제 분산 작업을 위해 Daejung (Korea) model EJ M 10×25 open-roll mill을 사용하였다.

③ Oscillating Disk Rheometer

배합고무의 가교 특성을 조사하고 적정 가교시간을 측정하기 위해 Zwick (Germany) 사의 model 4306 ODR을 ASTM02084에 준하여 사용하였다.

④ Hot press

배합고무의 가교 특성 및 적정 가교시간을 ODR을 통해 측정 후 고무 컴파운드의 성형을 위해 Kukdong (Korea) 사의 model SDL2 press를 사용하였다.

⑤ Durometer

성형시편의 경도 측정을 위해 KSM 6518에 준하여 두께 3~5 mm 범위에서 Asker A type을 사용하였다. 이 때 5회 반복 측정 후 평균값을 나타내었다.

⑥ Universal testing machine

시편의 인장강도, 신장률 및 인열강도 측정을 위해 Instron LTD.의 UTM (Model : 3345)를 사용하였다. 인장강도 및 신장률은 KSM 6518에 준하여 약 3 mm 두께의 아령형 3호 시험편을 제작하여 시험하였다. 각 시험마다 5개의 시편을 측정하였으며 최대, 최소값을 제외한 평균값을 나타내었다. 시험 속도는 500 mm/min으로 설정하였다.

인열강도는 KSM 6518에 준하여 약 3 mm 두께로 B형 시험편을 제작하여 시험하였다. 각 시험마다 5개의 시편을 측정하였으며 최대, 최소값을 제외한 평균값을 내어 나타내었다. 시험 속도는 500 mm/min으로 설정하였다.

⑦ Field Emission Scanning Electron Microscopy

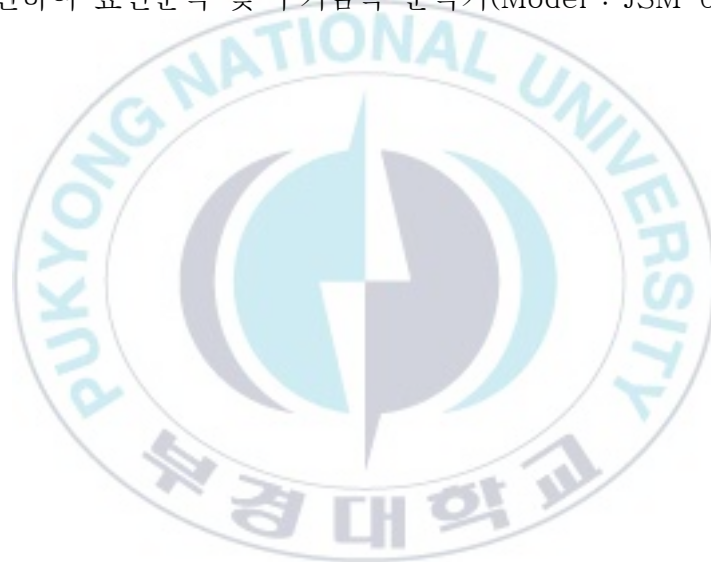
시편과 천연섬유 표면 특성 분석을 위하여 JEOL (Japan) 사의 model JSM-6100을 사용하였다. 배율을 달리하여 측정하였다. 시편은 섬유와 매트릭스 간의 결합력을 파악하기 위해 인장강도 시편의 파단면을 측정하였다.

⑧ Fourier transform infrared spectroscopy

섬유의 표면개질에 따른 구조 분석을 위하여 일본 JASCO 사의 Model FT-IR 6200을 사용하여 $4,000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 의 파장영역을 분석하였다.

⑨ Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

FT-IR으로 천연 섬유 표면에 존재하는 무기물 존재 유무를 판단하기 어렵다고 판단하여 표면분석 및 무기금속 분석기(Model : JSM-6701F)를 사용하였다.



2.3 복합재료의 제조

혼련의 첫 단계로 원료 고무를 니더에 3분간 투입하여 충분히 소련 작업을 진행하였다. 이 때 니더의 작업 조건은 초기 온도를 80 ℃, 혼합 속도를 35 rpm로 설정하였다. 두 번째 단계로 첨가제인 스테아린산, 산화아연, 산화방지제, 천연섬유를 투입 후 10분간 추가 혼련 작업을 진행하였다. 이 단계에서 천연섬유의 함량이 증가할수록 부피가 증가해 분산이 불량해지기 때문에 3번에 걸쳐 나누어 투입하였다.

니더에서 혼련을 마친 컴파운드는 70 ℃의 open roll mill에서 3~4 mm의 두께로 내림 작업을 통해 시트상으로 제조하였다. 내림 작업 후 40분간 숙성하였다.

세 번째 단계는 가황 작업으로 숙성된 컴파운드에 가황제 및 촉진제를 open roll mill에서 투입하여 5분간 혼련하였다. 이후 충분한 분산을 위해 삼각말이 박통을 5회 진행 후 3-4 mm의 두께로 시트를 제조하였으며 50분간 숙성하였다.

마지막으로 Oscillating Disk Rheometer(ODR)을 통해 최적 가교시간을 측정한 후 열 프레스 성형 작업을 진행하였다, 성형 조건은 온도 155 ℃, 성형 시간은 안정적인 가황을 위해 최적 가교시간에 60초를 더하여 설정하였다.

▶섬유의 표면 개질

① 알칼리 처리

알칼리 처리를 위해 6% NaOH 수용액을 제조 후 30 mm로 재단된 케나프 섬유를 침지시켜 60 ℃ 오븐에서 2시간 동안 침지시켰다. 그 후, 침지된 섬유를 꺼내어 아세트산과 증류수를 통해 반복 세척 및 중화한 후 60 ℃ 오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

② 실란 처리

Ethanol/water (9/1 by wt%) 수용액을 30분 동안 상온에서 교반시켜 수용액을 제조하였다. 다음으로 ethanol/water 수용액에 실란 커플링제인 Si-69를 2 wt% 첨가하여 1시간동안 교반하였다. 이 때, 실란 수용액의 pH는 아세트산을 통해 4로 조절하여 케나프 섬유를 상온에서 실란 수용액에 3시간 동안 침지시켰다. 마지막으로, 섬유를 증류수로 세척한 후 100 ℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체 특성

3.1.1 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 제조

Table 1에 케나프 섬유 함량이 다른 천연고무 그린복합체의 배합을 나타내었다. 천연 고무를 100 phr(parts per hundred resin)로 설정한 후, 케나프 섬유 함량을 0, 10, 20, 30, 40 phr로 달리하여 적용하였으며, 이를 기준으로 각 복합체의 시료명을 NRK= X(X는 케나프 섬유의 함량)로 설정하였다. 첨가제로서 St/A, BHT, ZnO를 각각 1, 1, 5phr의 고정 함량비로 하였으며, 고무의 가교시스템으로는 황(1.6 phr) 및 가교촉진제(1.0 phr)를 사용하였다. 프레스 성형은 155 °C에서 최적 가교시간에 60초를 더하여 진행하였다.

Table 1. 케나프 섬유 함량에 따른 배합표(phr)

Materials	NRK0	NRK10	NRK20	NRK30	NRK40
NR (SVR 3L)	100	100	100	100	100
Kenaf fiber	0	10	20	30	40
ZnO	5	5	5	5	5
St/A	1	1	1	1	1
BHT	1	1	1	1	1
Sulfur	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
CZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

3.1.2 섬유 함량에 따른 가교 특성

천연고무/천연섬유 복합체의 가교거동에 대한 케나프 섬유 함량의 영향이 유변학적인 time sweep 측정을 통해 규명되었다. Figure 3은 케나프 섬유 함량 증가에 따른 천연고무의 ODR 측정 그래프이다. 해당 커브로부터 최저 가교토크(ML), 최대 가교토크(MH), 토크 변화량(Δ Torque) 및 스코치 시간(T_{10})과 적정 가교시간(T_{90})을 분석하여 각 시료 별 가교 속도 및 가교 거동을 비교할 수 있으며, Figure 3 (a)에 각 파라미터를 판단할 수 있는 지점을 표시하였다. 가교가 진행됨에 따라 나타나는 점도의 변화는 ML, MH, Δ Torque를 통해 나타나게 되고, 토크의 변화를 통해 가교구조의 결합 강도를 판단할 수 있다. 각 시료들에 대한 해당 파라미터 값들은 표 2에 정리하였다. T_{10} 과 T_{90} 은 각각 고무 컴파운드의 ML에서부터 가교가 10%, 90% 일어나는 지점을 의미하며, 일반적으로 T_{90} 은 가교 고무 물성이 가장 좋게 되는 지점이라 판단한다 [24,25]. 앞서 표 1에서 언급한 대로 섬유의 함량은 10 phr 증량해 최대 40 phr까지 적용하였다.

케나프 섬유 함량에 따른 가교 특성을 비교해 봤을 때, T_{10} 과 T_{90} 두 변수 모두 케나프 섬유 함량이 증가할수록 빨라지는 경향을 보인다. T_{10} 의 경우 케나프 섬유가 없을 때(NRK0)의 7.1 min에서 40 phr 첨가 시(NRK40) 5.94 min로 감소하였으며, T_{90} 의 경우도 NRK0의 8.62 min에서 NRK40의 7.53 min으로 현격하게 감소하였다. 이는 섬유 함량이 증가함에 따라 발생하는 섬유간 마찰로 인해 열이 발생하게 되어 가교 반응이 활발해지고 결국 T_{90} 및 T_{10} 이 단축되는 것으로 판단된다. MH는

기존 천연고무가 0554 dNm인데 비하여 섬유 함량이 증가 할수록 0.637, 0.680, 0.822, 1.016 dNm로 커지는 경향이 나타난다. 이는 천연고무에 케나프 섬유가 들어갈수록 복합체 내의 점도가 증가할 뿐 아니라 고무의 분자 사슬 운동이 제한되기 때문에 결국 천연고무/천연섬유 복합체의 가교구조 강도가 향상되었음을 보여주는 결과이다.



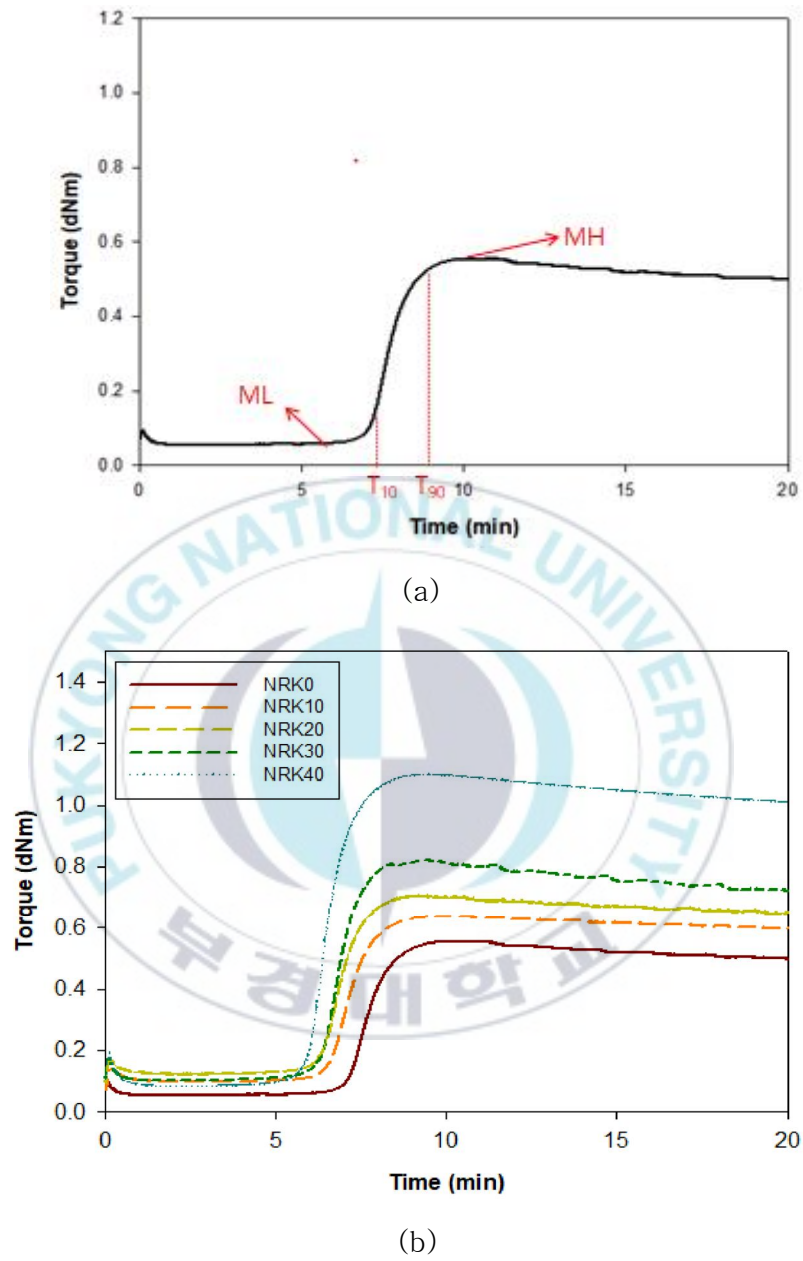


Figure 3. (a) ODR 측정을 통한 가교거동 분석법 및 (b) 케나프 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 가교 그래프.

Table 2. 케나프 섬유 함량에 따른 가교 특성 비교

Number Properties		NRK0	NRK10	NRK20	NRK30	NRK40
ML ^{a)} /MH ^{b)}	dNm	0.054/0.54	0.089/0.637	0.095/0.680	0.101/0.822	0.084/1.100
Δ Torque ^{c)}	dNm	0.500	0.548	0.585	0.721	1.016
T ₁₀	min	7.10	6.45	6.28	6.29	5.94
T ₉₀	min	8.62	8.09	7.81	7.71	7.53

a) 최저 가교토크

b) 최대 가교토크

c) 토크 변화량 (MH-ML)

3.1.3 섬유 함량에 따른 경도

경도는 복합체의 단단한 정도에 대한 정보를 제공한다. Figure 4에 천연 고무/천연섬유 복합체에서 섬유 함량을 0, 10, 20, 30, 40 phr로 적용시켰을 때 나타나는 경도 변화를 나타내었다. 섬유가 들어가지 않은 천연고무 복합체의 경우 경도는 35 A로 가장 낮은 값을 보이며 섬유 함량이 10 phr 씩 증가할 때 경도는 46, 57, 65, 76 A로 일정하게 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 고무에 비해 상대적으로 뻣뻣한 천연섬유가 첨가됨으로써 복합체의 강성이 증가하고 고무의 사슬 움직임이 더욱 제한되므로 섬유 함량에 따라 경도가 상승하는 것이라고 판단된다.

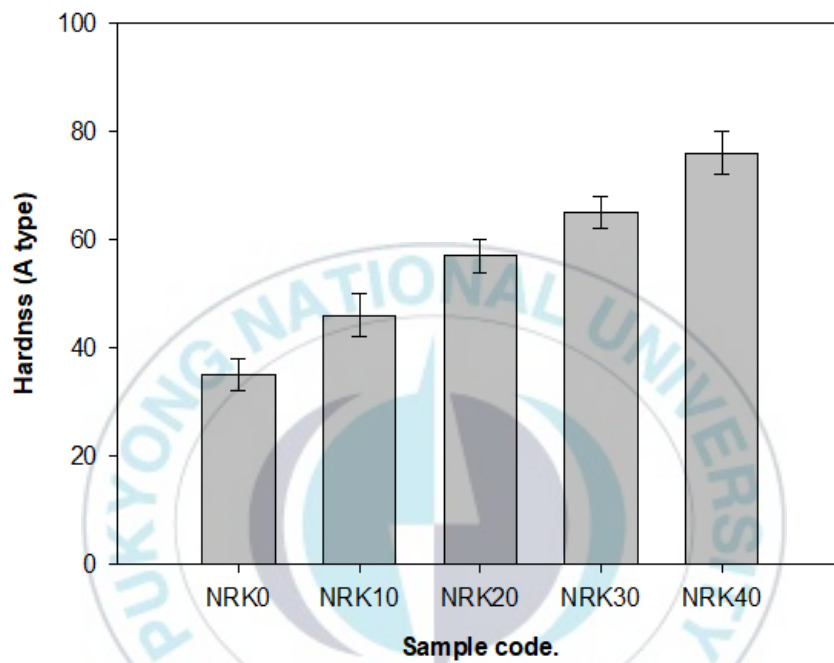


Figure 4. 케나프 섬유 함량에 따른 천연고무-그린복합체의 경도 변화.

3.1.4 섬유 함량에 따른 응력-변형률 곡선

Figure 5는 케나프 섬유 함량이 천연고무/천연섬유 복합체의 인장 강도 및 파단신도에 미치는 영향을 알아보기 위해 측정한 응력-변형률 곡선을 나타내었고, 이로부터 얻어진 인장 강도(tensile strength), 인장 탄성률(tensile modulus) 및 파단신도(elongation at break)는 표 3에 나타내었다. 인장 탄성률은 고무시편의 100%, 300% 신장되었을 때의 인장 강도를 말하며, 일반적으로 100% 신장시 필요한 힘을 인장 탄성률이라 하고 100% 탄성률(Modulus 100)이라고도 부른다 [26]. 일반적인 복합재료 계와 유사하게, 인장 탄성률은 보강재 함량이 증가할수록 뚜렷한 증가세를 보인다. 케나프 섬유가 첨가되지 않은 NRK0의 탄성률은 8.6 kgf/cm^2 에서 NRK40의 30.61 kgf/cm^2 로 약 3.5배 증가하였다. 이는 상대적으로 초기 변형이 쉬운 천연 고무에 비해 뻣뻣한 특성을 띄는 천연 섬유의 함량 증가에 기인한다. 인장 탄성률과는 반대로 인장 강도 및 파단신도는 케나프 섬유의 함량이 증가할수록 오히려 감소하는 경향이 관찰된다. 순수 천연고무는 변형 유도 결정화 거동(strain-induced crystallization)으로 인해 높은 인장 강도 값을 가진다 [19]. 하지만, 케나프 섬유가 첨가된 경구 고무 분자의 배향성이 줄어들 뿐만 아니라, 보강 섬유와 고무 매트릭스 간 계면 결합력이 우수하지 않은 경우 응력 시 빠른 계면 분리가 결합으로 작용해 파단신도 및 강도가 동시에 저하된다. 이러한 현상은 표면처리 되지 않은 케나프 섬유와 천연고무 매트릭스 간 계면 상호작용이 낮음을 보여주는 결과이다. 뿐만 아니라, 케나프 섬유는 표면의 수소결합으로 인해 분자간 응집력이 강해 복합체 제조 시에도 분산성을 높이는 것이 기계적 물성 향상에 중요한 요소라 할 수 있다. 이처럼 순수한 케나프 섬유를 함유한 천연고무 그

린복합재료의 기계적 물성을 높이기 위해서는 보강재 섬유의 응집 해소를 위한 표면개질 및 고무와의 호환성 향상을 위한 상용화제 사용이 요구된다.



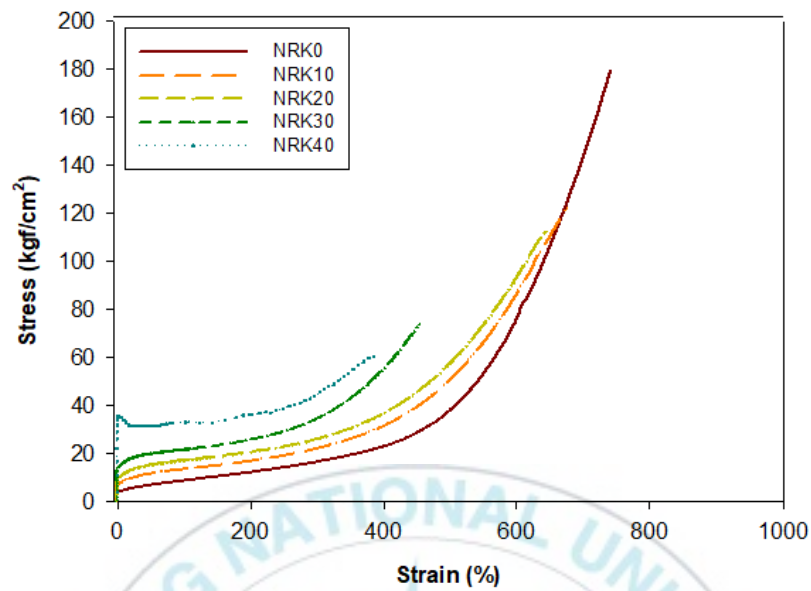


Figure 5. 케나프 섬유 함량에 따른 천연고무-그린복합체의 응력-변형률 곡선.

Table 3. 케나프 섬유 함량에 따른 기계적 특성 비교

Properties		NRK0	NRK10	NRK20	NRK30	NRK40
Tensile strength	kgf/cm ²	179.2	121.9	112.4	75.2	60.6
Tensile modulus	kgf/cm ²	8.6	13.4	17.2	21.6	33.1
Elongation at break	%	740	680	640	460	390

3.1.5 섬유 함량에 따른 인열 강도

Figure 6은 케나프 섬유 함량 변화가 천연고무/천연섬유 복합체의 인열 강도에 미치는 영향을 나타내었다. 인열 강도는 시편이 찢어질 때 인열에 대한 저항성 정도를 나타낸다. 인장 강도와 마찬가지로 인열 강도 또한 케나프 섬유 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 섬유 함량이 40 phr일 때(NRK40) 인열 강도는 30.61 kgf/cm로 섬유가 없을 때(NRK0) 보다 42.32 kgf/cm로 27% 감소하였다. 이는 인장 강도 감소에 대한 해석과 같은 맥락으로, 섬유와 고무 매트릭스 사이의 약한 계면 결합력뿐만 아니라 복합체 내에서 섬유 함량이 증가함에 따라 섬유 간 결합 및 얽힘으로 인해 분산이 어려워져 초기 균열에 대한 저항성이 약해졌기 때문이라고 판단된다.

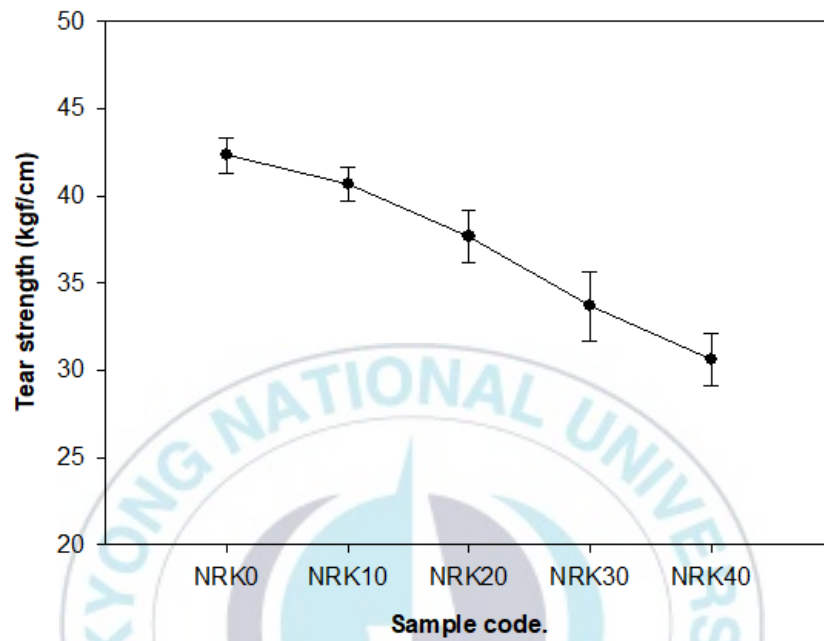


Figure 6. 케나프 섬유 함량에 따른 천연고무-그린복합체의 인열 강도 변화.

3.1.6 섬유 함량에 따른 형태학적 특성

Figure 7의 SEM 이미지는 케나프 섬유가 각각 10, 30phr 함유된 NRK10 및 NRK30의 인장 파단면 구조를 보여준다. 섬유 함량 변화가 복합체에 미치는 영향을 알아보기 위해 인장 파단면을 100과 250배 배율로 측정하였다.

10 phr일 때보다 30 phr일 때의 높은 섬유 함량에서 섬유간 얽힘 현상으로 인해 분산성이 낮은 것을 볼 수 있다. 고함량에서 이러한 섬유의 분산성 저하는 기계적 물성 저하의 주된 원인이 된다. 또한 섬유 함량에 관계없이 두 시편의 파단면에서 구멍이 관찰되는 데, 이는 케나프 섬유와 고무 매트릭스 간 낮은 계면 결합력으로 인해 파단시 섬유가 쉽게 분리되어 형성된 케비티(cavity)이다. 이러한 내부 기공은 인장 응력이 내부 결합으로 작용해 파단을 촉진시키는 역할을 한다. 이러한 모폴로지 분석으로부터 표면처리가 되지 않아 고무 매트릭스와 상호작용이 낮은 케나프 섬유는 물성 보강에 크게 효과적이지 않다는 것을 판단 할 수 있다.

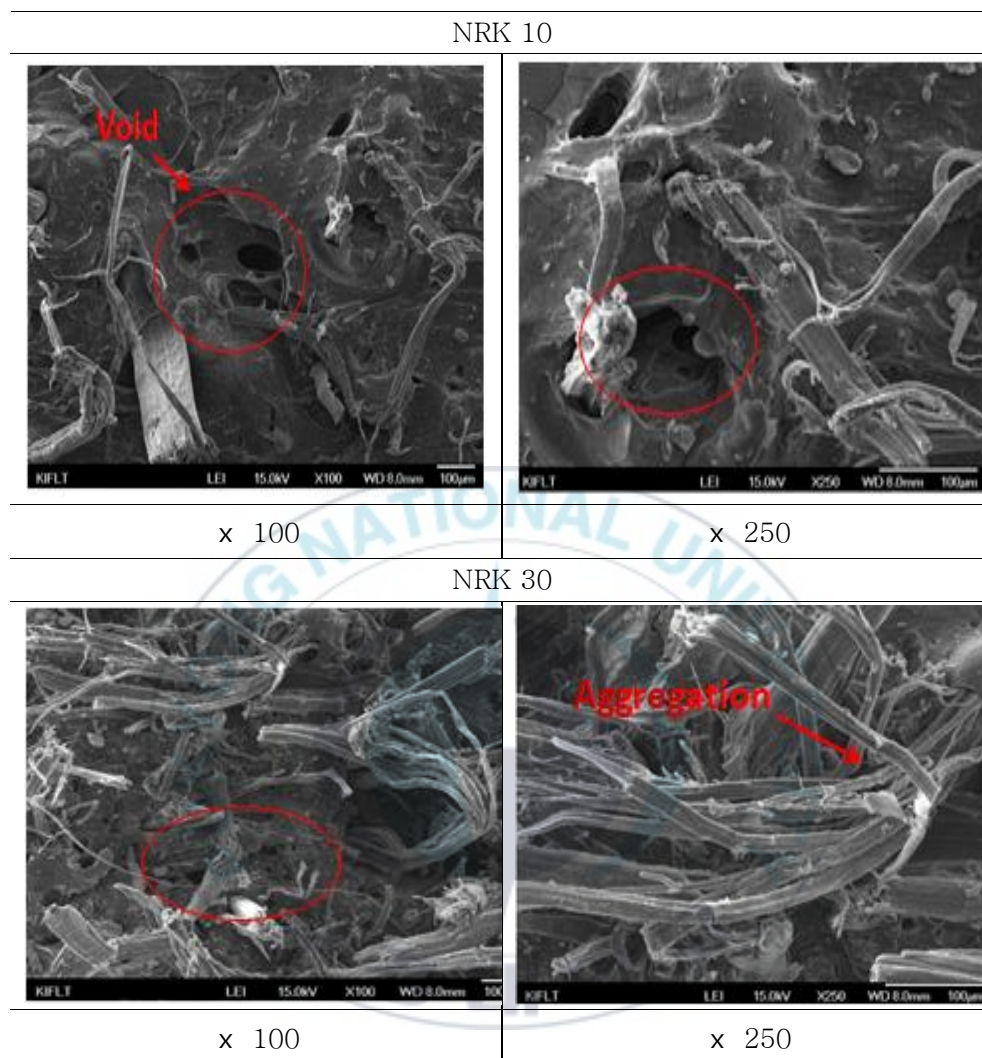


Figure 7. 케나프 섬유 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 파단면 특성
(x 100, 250).

3.2 ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체 특성

3.2.1 ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 제조

Table 4에 상용화제로 첨가된 ENR 함량 변화에 따른 천연고무/천연섬유 복합체 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 배합을 나타내었다. 상용화제의 물성 개선 효과를 규명하기 위해서, 앞선 연구에서 물성 저하를 보인 케나프 섬유 함량 30 phr의 NRK30를 기준 물질로 선정하였다. ENR 함량에 따른 특성 변화를 알아보기 위해 ENR을 5 phr씩 증량하며 25 phr까지 적용하였다. 첨가제로서 St/A, BHT, ZnO를 각각 1, 1, 5 phr의 고정 함량비로 하였으며, 고무의 가교시스템으로는 황(1.6 ph) 및 가교촉진제(1.0 phr)를 사용하였다. 프레스 성형은 155 °C에서 T_{90} 에 60초를 더하여 진행하였다.

Table 4. ENR 함량에 따른 배합표(phr)

Materials.	NRK30 (Ref)	N95/E5	N90/E10	N85/E15	N80/E20	N75/E25
NR* (SVR 3L)	100	95	90	85	80	75
ENR-50*	0	5	10	15	20	25
Kenaf fiber	30	30	30	30	30	30
ZnO	5	5	5	5	5	5
St/A	1	1	1	1	1	1
BHT	1	1	1	1	1	1
Sulfur	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
CZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

* wt%

3.2.2 ENR 함량에 따른 가교 특성

Figure 8은 ENR 함량 변화에 따른 천연고무/천연섬유 복합체의 ODR 측정 그래프이다. 가교 거동 및 가교 속도를 판단할 수 있는 지표인 ML, MH, T_{10} , T_{90} 등은 Table 5에 정리하여 나타내었다. 앞선 실험을 토대로 케나프 섬유 함량을 30 phr로 고정하였으며 ENR 함량을 5 wt%씩 증량하여 25 wt%까지 적용하였다. Figure 8에서 나타나듯이 ENR 함량이 증가될수록 MH가 커지는 경향을 확인할 수 있다. ENR이 5 wt% 적용되었을 때 0.836 dNm 값을 나타내었으며 25 wt%에서는 0.984 dNm까지 증가하였다. 이를 통해, NR과 동일한 가교 시스템 구조를 가지는 ENR이 가교도 상승에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 다만 가교 속도를 나타내는 수치인 T_{10} 과 T_{90} 은 ENR 첨가에 따라 큰 변화를 보여주진 않는다. 이는 상용화제로 첨가되는 ENR이 완성된 가교 구조의 강도에는 어느 정도 영향을 미치지만, 가교 속도 및 가교 거동에는 크게 관여하지 않음을 의미한다.

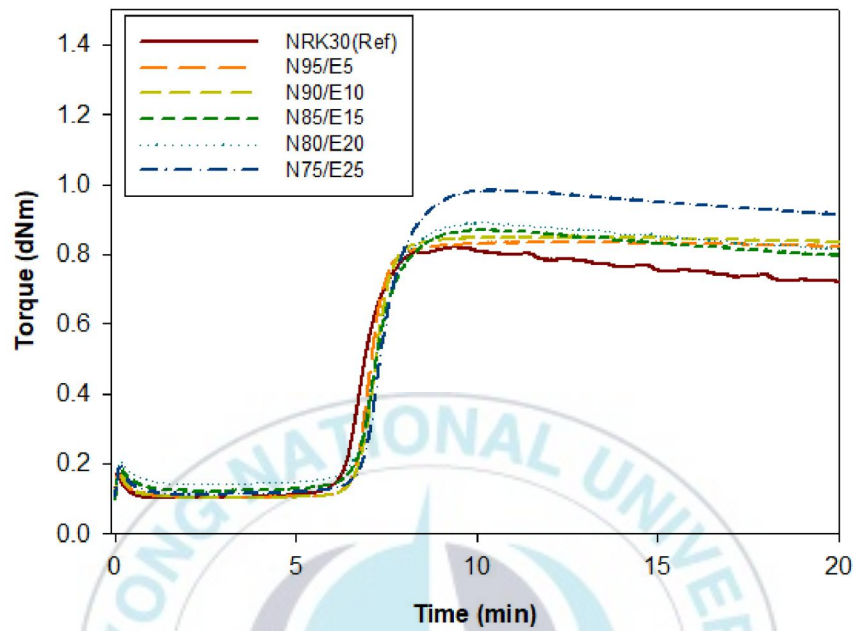


Figure 8. ENR 함량에 따른 천연고무-그린복합체의 가교 그래프.

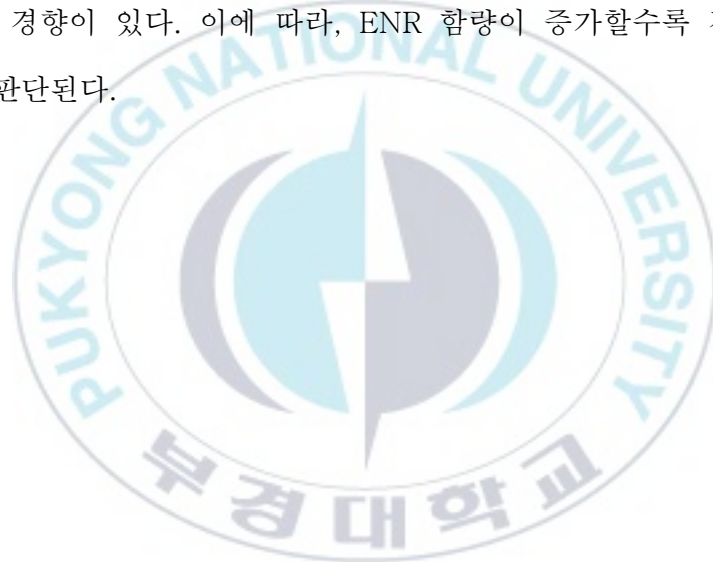
Table 5. ENR 함량에 따른 가교 특성 비교

Properties	Number	NRK30 (Ref)	N95/E5	N90/E10	N85/E15	N80/E20	N75/E25
ML ^{a)} /MH ^{b)}	dNm	0.101/ 0.822	0.103/0 .836	0.102/0. 856	0.121/0. 872	0.119/0. 910	0.112/0.9 84
Δ Torque ^{c)}	dNm	0.721	0.733	0.749	0.751	0.791	0.872
T ₁₀	min	6.29	6.62	6.68	6.63	6.64	6.83
T ₉₀	min	7.71	7.63	7.72	8.20	8.39	8.45

a) 최저 가교토크
b) 최대 가교토크
c) 토크 변화량 (MH-ML)

3.2.3 ENR 함량에 따른 경도

Figure 9는 ENR 함량 변화에 따라 나타나는 경도 특성을 나타낸 것이다. 케나프 섬유 함량을 30 phr로 고정하고 ENR 함량을 5 wt%씩 25 wt%까지 증량하였다. 이 때, 경도는 1~2 A씩 점점 증가하는 경향을 나타내었으며 최대 4 A까지 증가하였다. ENR이 25 wt% 적용되었을 때(N75/E25) 경도가 76 A로 ENR이 적용되지 않았을 때(NRK30)에 비해 약 15%만큼 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 일반적으로 MH가 클수록 경도 및 탄성률이 커지는 경향이 있다. 이에 따라, ENR 함량이 증가할수록 경도가 커진 것이라고 판단된다.



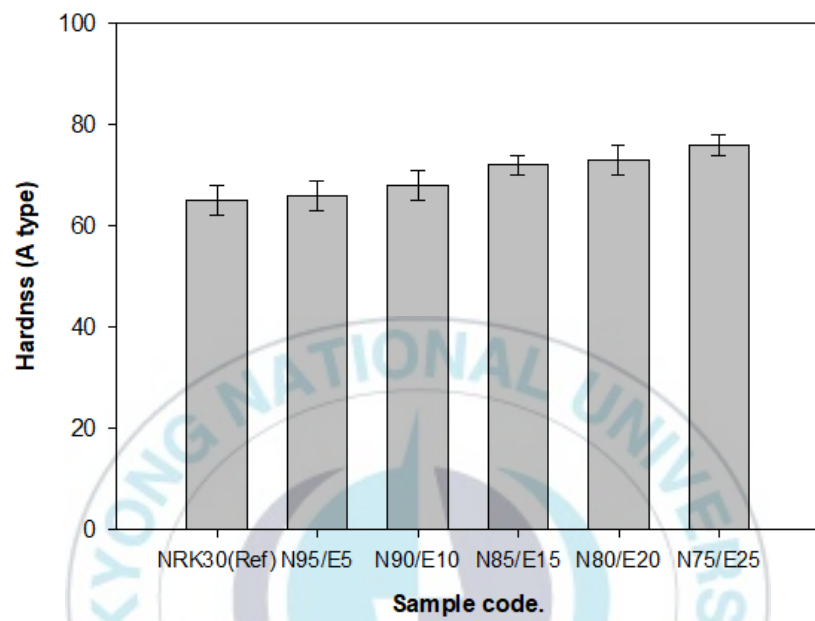


Figure 9. ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 경도 변화.

3.2.4 ENR 함량에 따른 응력-변형률 곡선

Figure 10은 ENR 함량 변화가 천연고무/천연섬유 복합체의 인장 강도 및 파단신도에 미치는 영향을 알아보기 위해 측정을 통해 응력-변형률 곡선을 나타내었다. ENR을 10 wt% 적용한 N90/E10의 경우 인장강도 값은 92.14 kgf/cm^2 로 NRK30(75.22 kgf/cm^2)보다 약 22%, 파단신도는 약 28% 증가하여 나타났다. ENR이 25 wt% 적용된 N75/E25는 인장강도 및 파단신도가 각각 76.5 kgf/cm^2 , 470%로 오히려 감소하는 경향이 관찰된다. 이는 복합체 내에서 ENR 조성비가 증가할수록 NR과의 상용성 저하로 인해 물성이 떨어지는 것으로 판단된다. 이를 통해서 적정 함량의 ENR 적용이 천연고무/천연섬유 복합체 내에서 상용화제 역할을 함으로써 기계적 물성을 향상시키는 효과를 나타내는 것을 확인하였다.

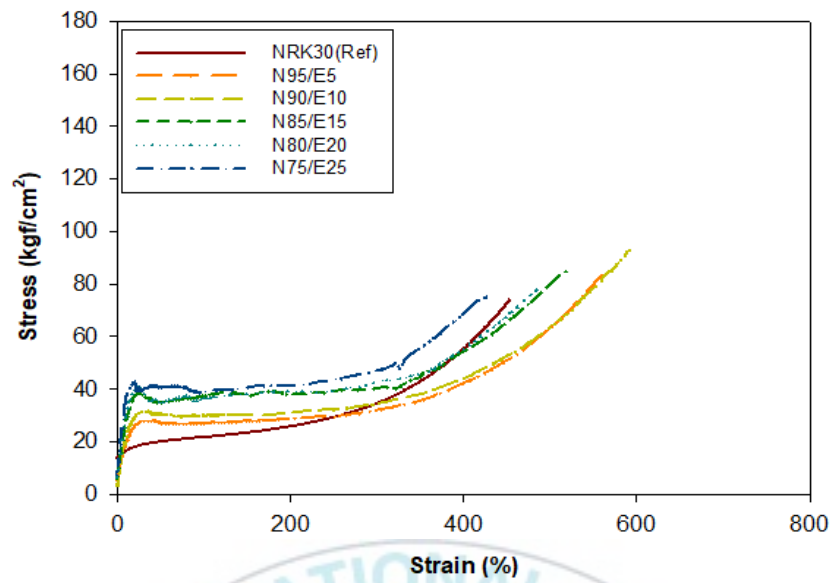


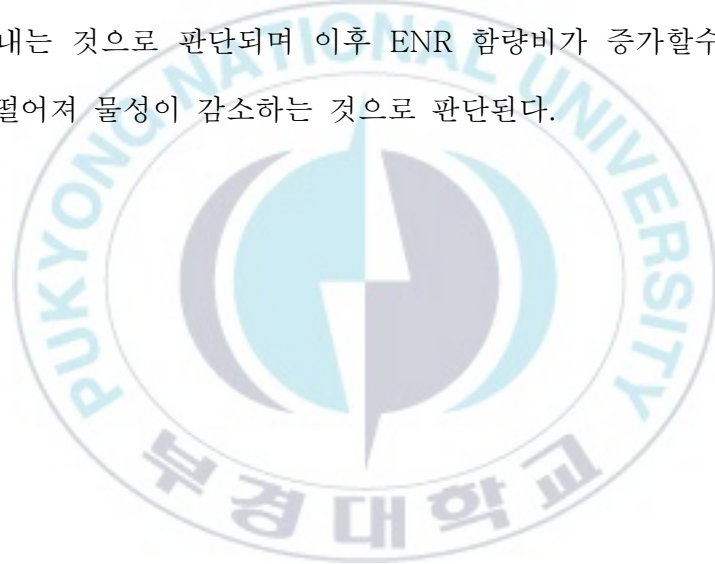
Figure 10. ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 응력-변형률 곡선.

Table 6. ENR 함량에 따른 기계적 특성 비교

Materials.		NRK30 (Ref)	N95/E5	N90/E10	N85/E15	N80/E20	N75/E25
Tensile strength	kgf/cm ²	75.2	83.5	92.1	84.1	77.7	76.5
Tensile modulus	kgf/cm ²	21.6	27.0	30.2	37.6	35.4	38.1
Elongation at break	%	460	560	590	520	490	470

3.2.5 ENR 함량에 따른 인열 강도

Figure 11은 ENR 함량 변화에 따른 인열 강도를 나타내었다. 천연고무/천연섬유 복합체의 인열 강도는 ENR이 10 wt%가 적용된 N90/E10일 때는 39.7 kgf/cm로 NRK30 보다(33.7 kgf/cm) 약 18% 증가되어 나타났다. 이후 ENR 함량비가 증가함에 따라 인열 강도는 선형적으로 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 인장 강도와 같은 맥락으로 ENR이 10 wt% 적용되었을 때 천연고무/천연섬유와의 상용성이 개선되어 우수한 인열 강도 값을 나타내는 것으로 판단되며 이후 ENR 함량비가 증가할수록 NR과의 상용성이 떨어져 물성이 감소하는 것으로 판단된다.



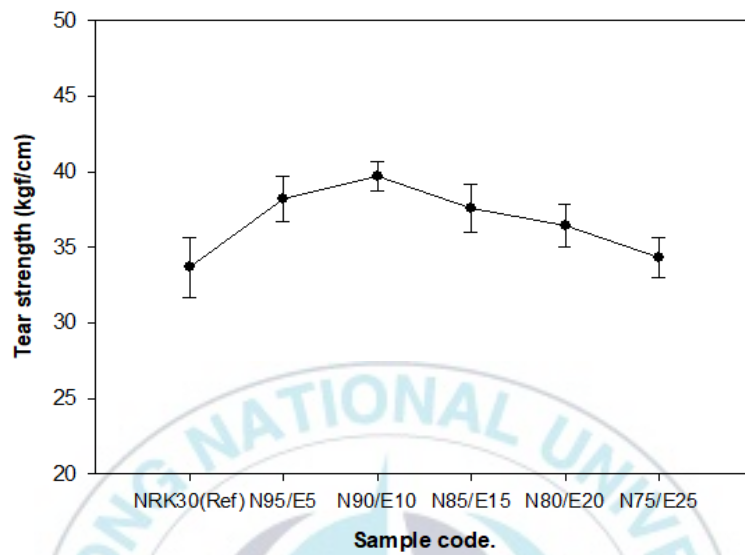


Figure 11. ENR 함량에 따른 천연고무 그린복합체의 인열 강도 변화.

3.2.6 ENR 함량에 따른 형태학적 특성

Figure 12의 SEM 이미지는 케나프 섬유 30phr 기준으로 ENR이 각각 0, 10 wt% 적용된 NRK30 및 N90/E10의 인장 파단면 구조를 보여준다. ENR 함량 변화가 복합체에 미치는 영향을 알아보기 위해 인장 파단면을 100과 250배 배율로 측정하였다..

ENR이 적용되지 않은 NRK30은 섬유와 고무 매트릭스 간 낮은 계면 결합력으로 인해 파단시 섬유가 쉽게 분리되어 형성된 케비티를 확인할 수 있다. 상용화제로서 적용된 ENR이 10 wt%일 때(N90/E10)의 인장 파단면의 경우 NRK30에 비해 파단면에서 구멍의 수가 감소하여 관찰되고, 파단시 섬유가 고무 매트릭스와 쉽게 분리되지 않고 찢어지거나 파괴된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 상용화제로서 ENR 적용이 케나프 섬유와 고무 매트릭스와의 상호작용 및 계면 결합력을 개선시켜 물성 보강에 효과적인 것을 판단할 수 있다.

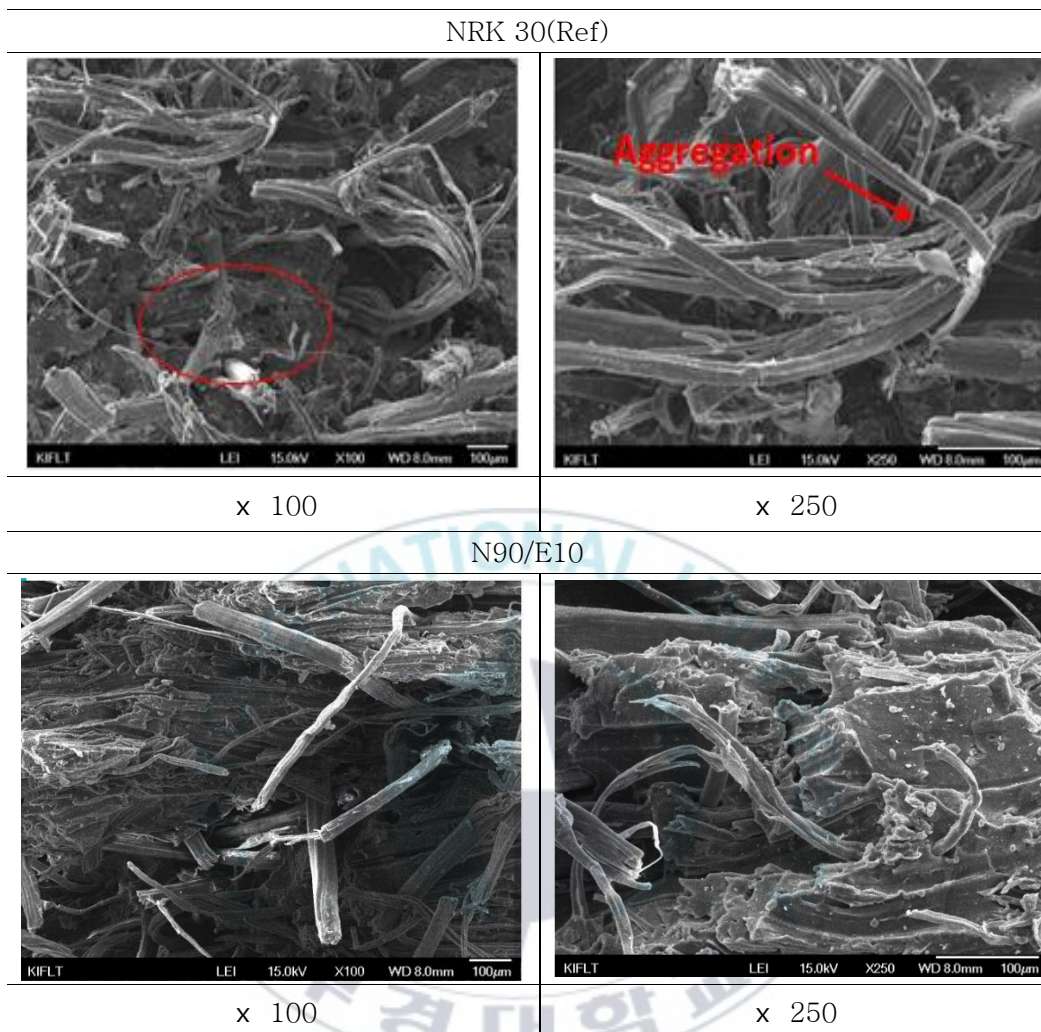


Figure 12. ENR 적용에 따른 천연고무 그린복합체의 파단면 특성 변화
(x 100, 250).

3.3 섬유 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체 특성

3.3.1 표면 개질에 따른 섬유의 구조 특성 변화

Figure 13 및 Table 7은 케나프 섬유의 표면 개질 방법에 따라 나타나는 구조 특성 변화를 FT-IT, SEM-EDS 측정을 통해 각각 나타낸 것이다. 섬유는 알칼리 처리, 실란 처리를 각각 하였으며 처리하지 않은 섬유와 비교하였다.

1738 cm^{-1} 는 헤미셀룰로오스에 있는 acetyl 기의 C=O 스트레칭 피크를 나타낸다. 이 피크는 알칼리 처리한 섬유에서는 거의 나타나지 않는데, 이는 알칼리 처리에 의해 섬유 표면에 존재하는 헤미셀룰로오스가 제거되었기 때문이라고 판단된다. 1239 cm^{-1} 는 헤미셀룰로오스 및 리그닌에 있는 acetyl 기, Phenol-ether 결합의 C-O 스트레칭 피크를 나타낸다. 이 피크도 마찬가지로 알칼리 처리한 섬유에는 감소되어 나타난다. 이를 통해, 알칼리 처리를 한 섬유가 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 제거, 감소되었음을 판단할 수 있다.

섬유의 실란 처리를 할 경우 1200 cm^{-1} 부근에서 Si-O-Si, Si-O-C 결합 피크, 766, 847 cm^{-1} 부근에서 Si-C 스트레칭 피크가 나타난다. 하지만, 1000 cm^{-1} 미만의 범위 피크에서는 FT-IR로 확인한 변화를 관찰할 수 없었으며, 1248 cm^{-1} 에서는 리그닌의 C-O 스트레칭 피크와 겹쳐 나타났거나 사용한 실란의 농도가 적어 피크 변화를 명확하게 구분하기 어려운 것으로 판단된다.

이에 따라, FT-IR만으로 실란 처리에 따른 천연 섬유의 구조 특성 변화를 분석하기 어렵다고 판단되어 SEM-EDS를 이용하여 무기물 분석을 진행하였으며 Table 7과 Figure 14에 EDS 측정 결과를 나타내었다. 실란 처리를 한 섬유의 경우, 처리하지 않은 섬유와 알칼리 처리를 한 섬유에 비해 Si 성분 함량이 증가하여 나타난 것을 확인 하였으며 표면에 실란 처리가 되었음을 판단할 수 있다.



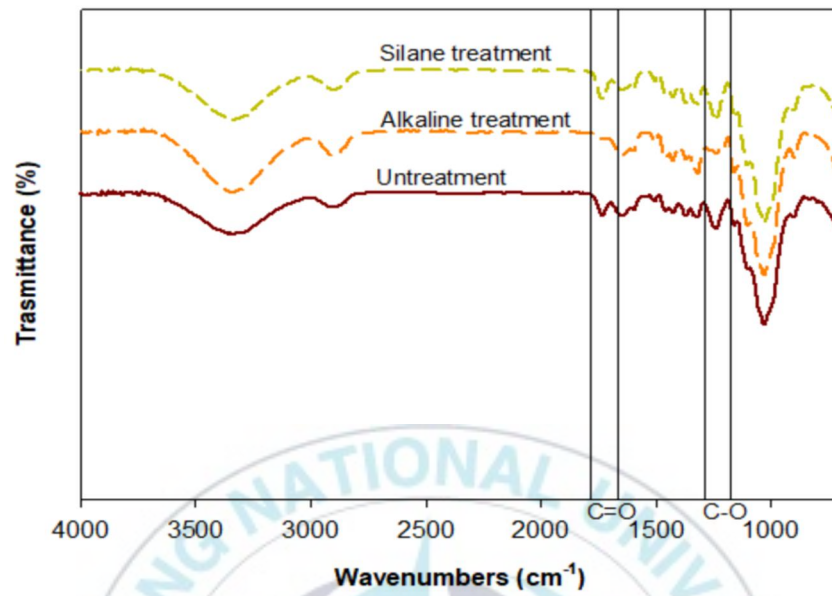


Figure 13. 표면 개질에 따른 케나프 섬유의 FT-IR 스펙트럼.

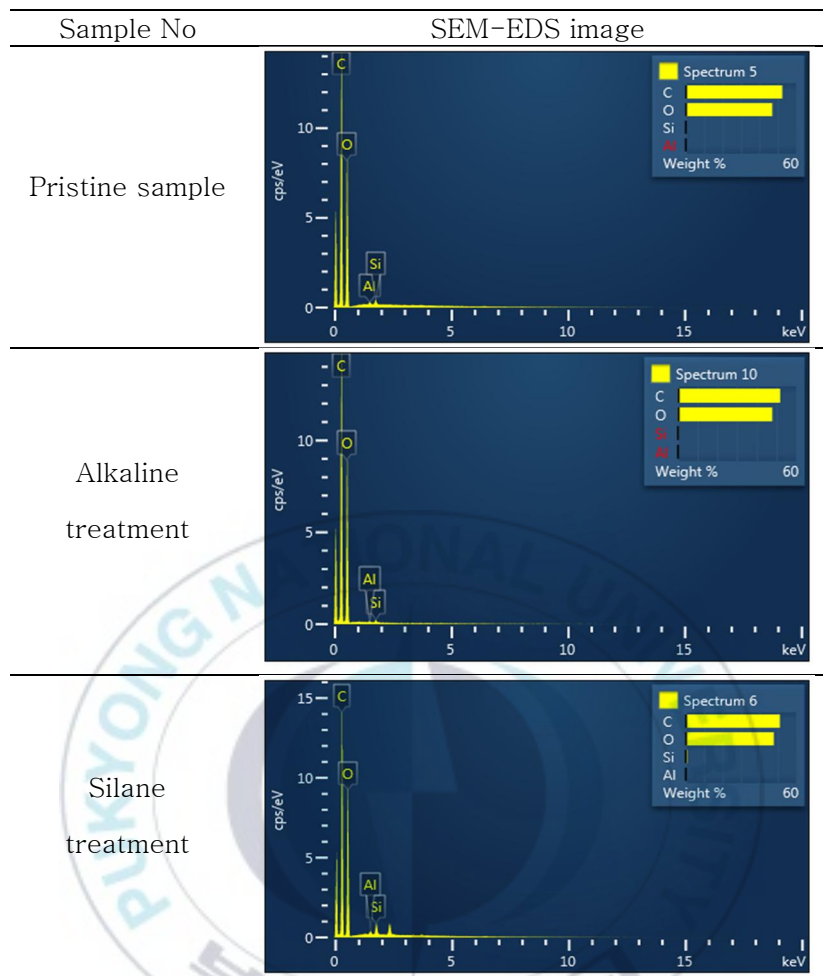


Figure 14. 표면 개질에 따른 섬유의 SEM-EDS 이미지.

Table 7. 표면 개질에 따른 섬유의 원소 조성

Element	Pristine sample	Alkaline treatment	Silane treatment
C (wt%)	52.49	51.89	51.11
O (wt%)	47.03	47.88	47.86
Si (wt%)	0.30	0.16	0.79

3.3.2 표면 개질에 따른 섬유의 형태학적 특성

Figure 15는 섬유의 표면 처리 전과 후에 따른 표면 구조와 형태학적 변화를 알아보기 위해 SEM을 통해 나타낸 것이다. 처리되지 않은 섬유의 경우 확실하게 표면에 존재하는 불순물들을 확인할 수 있다. 이러한 불순물들은 고무와의 계면 결합을 방해하고 복합체의 물성을 저하시키는 요인이 된다.

알칼리 처리한 섬유는 표면에 존재하는 불순물들이 사라지고 깊은 홈이 배열되어 나타난 것을 볼 수 있다. 이를 통해, 알칼리 처리를 함으로써 헤미셀룰로오스, 리그닌과 같은 비셀룰로오스 성분들이 제거되고 피브릴화가 일어나 섬유의 표면이 거칠어진 것을 확인 할 수 있다. 이러한 섬유의 거친 표면은 비표면적을 크게하여 고무 매트릭스와의 기계적 결합력을 향상시킨다.

실란 처리한 섬유의 경우 표면에 존재하는 불순물들이 감소되고 알칼리 처리한 섬유 표면보다 실란층 형성을 통해 매끈한 형태를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라 실란 처리된 섬유의 표면층은 소수성을 나타내게 되고 매트릭스와의 결합력을 향상시킬 수 있다

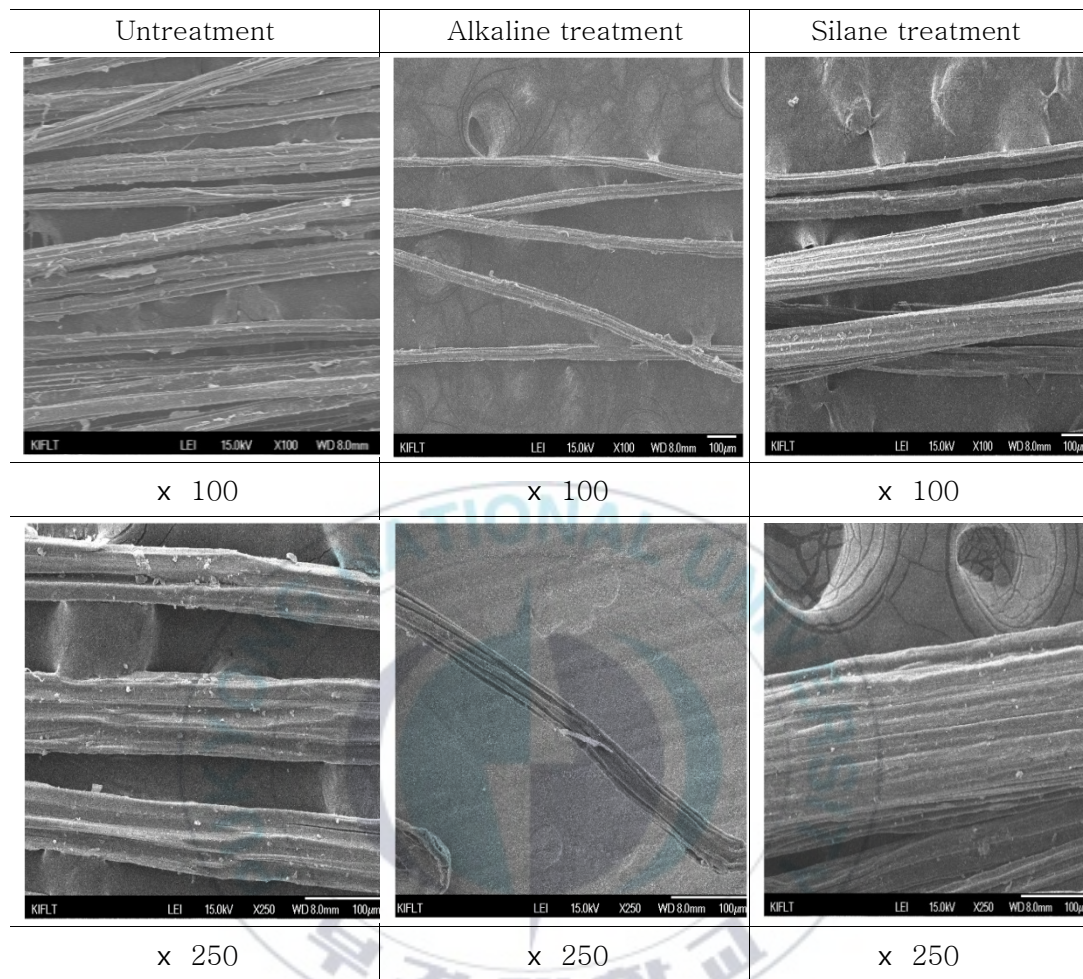


Figure 15. 표면 개질에 따른 케나프 섬유의 표면 특성 변화(x 100, 250).

3.3.3 섬유 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 제조

Table 8에 섬유 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 배합을 나타내었다. 앞선 연구를 통해 상대적으로 우수한 기계적 특성 값을 보이는 조성비인 NR/ENR 블렌드 비 90/10 (by wt%)으로 설정한 후 표면 개질 유무와 관계없이 케나프 섬유 함량을 30 phr로 고정하였다. 섬유의 표면 개질은 알칼리(Alkaline treatment), 실란 처리(Silane treatment)를 각각 하였으며, 이를 기준으로 처리된 섬유가 적용된 각 복합체의 시료명을 N90/E10, N90/E10/AK30(A= 알칼리 처리), N90/E10/SK30(S= 실란 처리)로 설정하였다. St/A, BHT, ZnO를 각각 1, 1, 5 phr의 고정 함량비로 하였으며, 고무의 가교 시스템으로는 황(1.6 phr) 및 가교촉진제(1.0 phr)로 사용하였다. 프레스 성형은 155 °C에서 T_{90} 에 60초를 더하여 진행하였다.

Table 8. 섬유 표면 개질에 따른 배합표(phr)

Materials	N90/E10(Ref)	N90/E10/ AK30	N90/E10/ SK30
NR (SVR 3L)	90	90	90
ENR-50	10	10	10
Kenaf fiber	30	-	-
Kenaf fiber_A	-	30	-
Kenaf fiber_S	-	-	30
ZnO	5	5	5
St/A	1	1	1
BHT	1	1	1
Sulfur	1.6	1.6	1.6
CZ	1.0	1.0	1.0

3.3.4 섬유 표면 개질에 따른 가교 특성

Figure 16는 섬유의 표면 개질에 따른 천연고무/천연섬유 복합체의 ODR 측정 그래프이다. NR/ENR 무게비를 90/10 (by wt%), 케나프 섬유 함량을 30 phr로 고정한 뒤 아무것도 처리하지 않은 섬유와 알칼리, 실란 처리를 한 섬유를 각각 적용하였다. 표면 처리하지 않은 섬유를 적용했을 때(N90/E10)의 MH와 Δ Torque은 각각 0.856 dNm, 0.746 dNm로 알칼리 처리(N90/E10/AK30)와 실란 처리를 했을 때(N90/E10/SK30)가 0.916 dNm, 0.782 dNm 및 0.934 dNm, 0.813 dNm로 증가하여 나타났다. 이는 섬유를 표면 개질함으로써 섬유와 고무 매트릭스 간의 결합력이 향상되어 가교도가 증가한 것으로 판단된다. 특히, 실란 처리를 할 경우 높은 가교도 값을 가지는 것으로 나타난다.

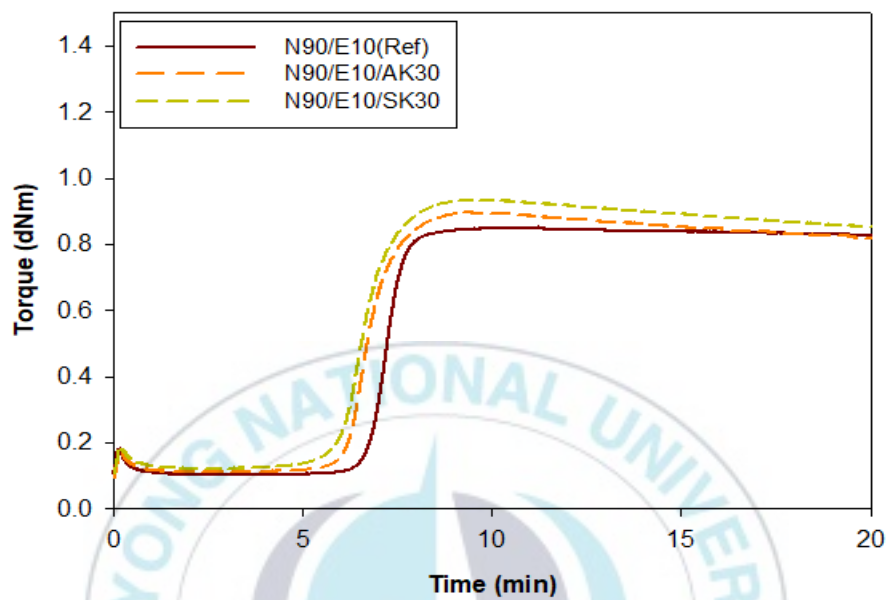


Figure 16. 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 가교 그래프.

Table 9. 섬유 표면 개질에 따른 가교 특성 비교

Properties \ Number		N90/E10 (Ref)	N90/E10/ AK30	N90/E10/ SK30
ML ^{a)} /MH ^{b)}	dNm	0.102/0.856	0.130/0.916	0.121/0.934
Δ Torque ^{c)}	dNm	0.746	0.782	0.813
T ₁₀	min	6.68	6.16	5.91
T ₉₀	min	7.72	7.70	7.64

a) 최저 가교토크

b) 최대 가교토크

c) 토크 변화량 (MH-ML)



3.3.5 섬유 표면 개질에 따른 정도

Figure 17은 섬유 표면 개질이 천연고무/천연섬유 복합체의 정도에 미치는 영향을 알아보기 위한 나타낸 것이다. 알칼리 처리(N90/E10/AK30)와 실란 처리(N90/E10/SK30)를 각각 한 경우의 정도는 71 A, 72 A 로 처리를 하지 않은 섬유를 적용한 복합체(N90/E10)에 비해 약 4% 증가하여 나타났다으며, 이는 표면 개질함으로써 나타난 섬유 표면의 구조 변화가 고무 매트릭스와의 결합력을 향상시켜 나타난 보강 효과에 기인한 것이라고 판단할 수 있다.



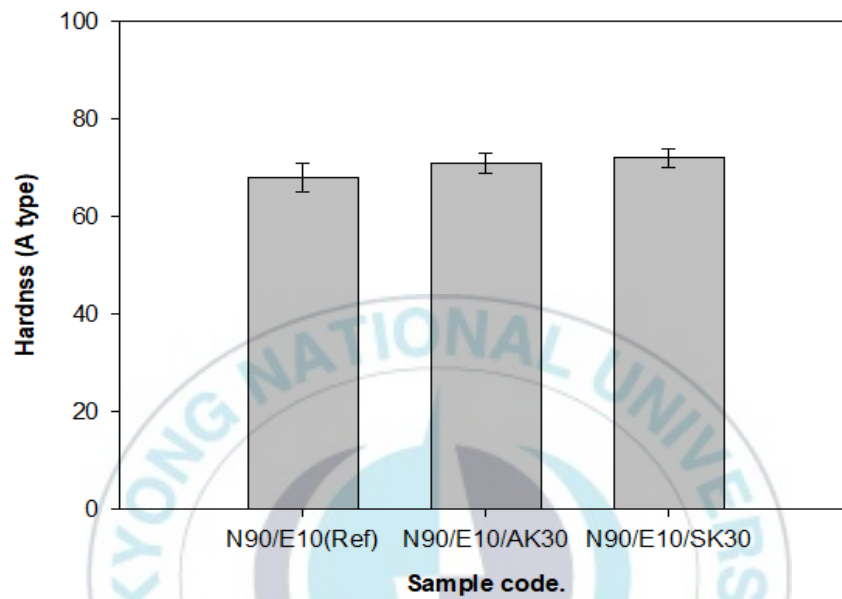


Figure 17. 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 경도 변화.

3.3.6 섬유 표면 개질에 따른 응력-변형률 곡선

Figure 18은 섬유의 표면 개질이 천연고무/천연섬유 복합체의 인장 강도 및 파단신도에 미치는 영향을 알아보기 위해 측정을 통해 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이다. N90/E10의 인장 강도는 92.1 kgf/cm^2 값을 나타내며, N90/E10/AK30 및 N90/E10/AK30은 각각 104.2 kgf/cm^2 , 112.1 kgf/cm^2 로 N90/E10보다 약 10, 22% 증가한 값을 나타내었다. 알칼리 처리를 한 섬유의 경우 계면 결합을 방해하는 불순물이 제거되고 넓어진 비표적이 고무 매트릭스와의 기계적 결합력을 향상시킨 것으로 판단되며, 실란 처리한 섬유는 표면에 소수성의 실란층을 형성함으로써 고무 매트릭스와의 화학적 결합력을 향상시켜 증가된 인장 강도 값을 나타내는 것으로 판단된다.

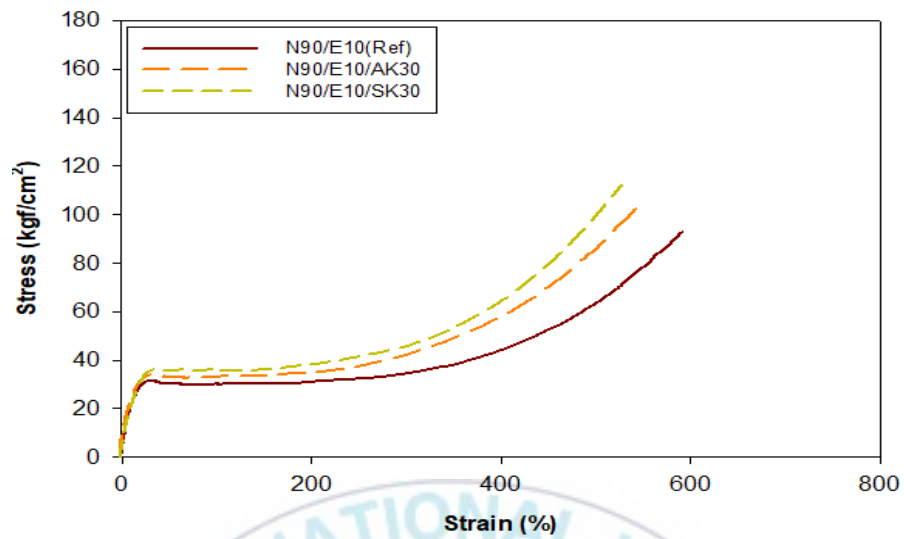


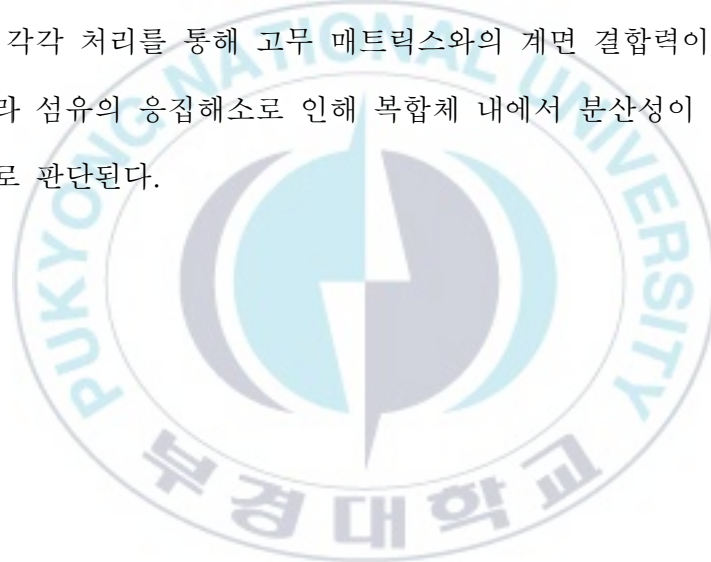
Figure 18. 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 응력-변형률 곡선.

Table 10. 섬유 표면 개질에 따른 기계적 특성 비교

Materials		N90/E10 (Ref)	N90/E10/ AK30	N90/E10/ SK30
Tensile strength	kgf/cm ²	92.1	104.2	112.1
Tensile modulus	kgf/cm ²	30.2	33.5	35.4
Elongation at break	%	590	550	530

3.3.7 섬유 표면 개질에 따른 인열 강도

Figure 19은 섬유의 표면 개질이 천연고무/천연섬유 복합체의 인열 강도에 미치는 영향을 나타내었다. 인장 강도와 마찬가지로 인열 강도 또한 케나프 섬유의 표면 개질에 따라 증가하는 경향을 보이는데, N90/E10/AK30 및 N90/E10/SK30의 인열 강도는 각각 42.4, 44.6 kgf/cm로 표면 처리하지 않은 섬유가 함유된 N90/E10(39.7 kgf/cm)에 비해 약 7, 12% 증가하였다. 이는 인장 강도 증가에 대한 해석과 같은 맥락으로, 섬유의 알칼리와 실란을 각각 처리를 통해 고무 매트릭스와의 계면 결합력이 향상되었을 뿐만 아니라 섬유의 응집해소로 인해 복합체 내에서 분산성이 개선되어 나타난 결과로 판단된다.



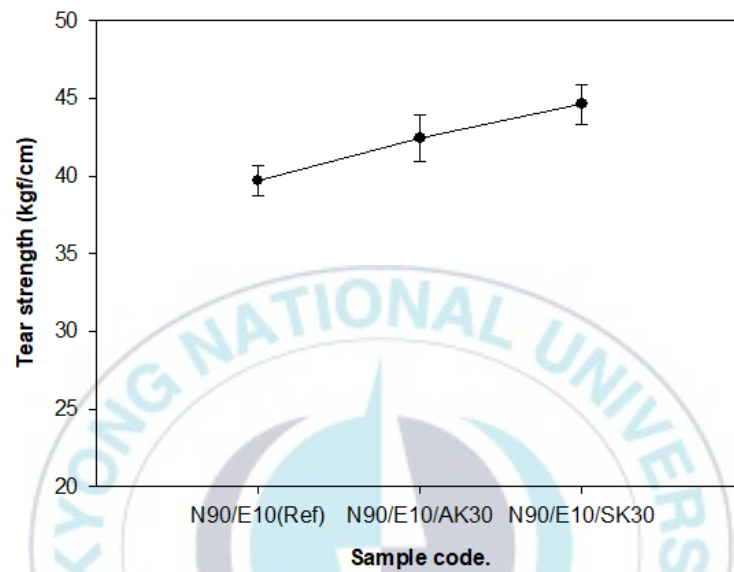


Figure 19. 표면 개질에 따른 천연고무-그린복합체의 인열 강도 변화.

3.3.8 섬유 표면 개질에 따른 형태학적 특성

Figure 20의 SEM 이미지는 표면 처리되지 않은 섬유 및 알칼리, 실란 처리가 각각 된 섬유가 함유된 N90/E10, N90/E10/AK30 및 N90/E10/SK30의 인장 파단면 구조를 보여준다. 섬유의 표면 개질이 천연 고무/천연섬유 복합체에 미치는 영향을 알아보기 위해 인장 파단면 측정을 100과 250배 배율로 측정하였다.

알칼리 처리와 실란 처리를 한 섬유가 각각 함유된 N90/E10/AK30 및 N90/E10/SK30에서는 섬유와 고무 매트릭스 간 낮은 계면 결합력으로 분리되어 형성된 캐비티를 거의 확인할 수 없으며, 표면 처리하지 않은 섬유가 함유된 N90/E10에 비해 향상된 계면 결합력으로 인장 파단시 고무 매트릭스와 쉽게 분리되지 않고 섬유의 파괴가 더 많이 일어난 것을 관찰할 수 있다. 이를 통해 표면 처리된 섬유와 고무 매트릭스와의 상호작용이 물성 보강에 효과적임을 판단할 수 있다.

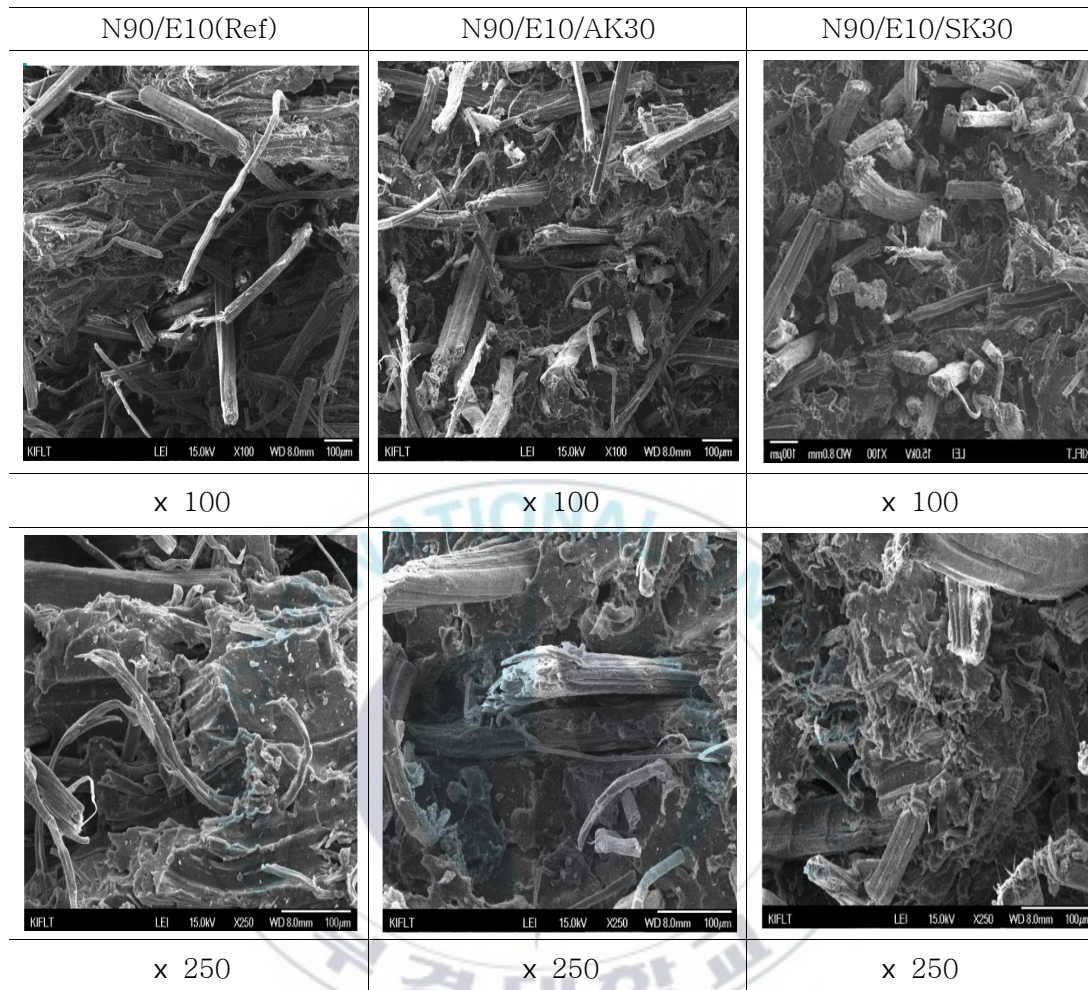


Figure 20. 표면 개질에 따른 천연고무 그린복합체의 파단면 특성 변화 (x 100, 250).

4. 결론

본 연구에서는 상용화제와 표면 개질이 천연고무/천연섬유 복합체의 물성에 미치는 영향을 알아보았다. 첨가제 및 가교제는 동일 함량으로 하여 배합을 진행하였으며 가교 특성, 기계적 특성, 형태학적 특성 및 구조적 특성을 비교 분석하였다.

케나프 섬유 함량에 따른 천연고무/천연섬유 복합체의 특성 비교에서 케나프 함량을 0, 10, 20, 30, 40 phr로 적용하였다. 케나프 섬유 함량이 증가함에 따라 점도가 상승하고 고무 분자의 움직임이 제한되어 Stiffness한 특성이 나타난다. 이로 인해 가교 토크 및 경도는 상승하였으나 기계적 강도는 감소하였다. 이는 섬유의 얽힘으로 인한 분산성 불량과 고무 매트릭스와 섬유의 약한 계면 결합력이 물성 저하의 원인으로 판단된다.

천연고무/천연섬유 복합체의 물성을 향상시키기 위해 케나프 섬유 함량을 30 phr로 고정한 후 복합체 내에서 상용화제로서 ENR을 25 wt%까지 달리하여 적용하였다. ENR 함량비가 증가함에 따라 가교 토크 및 경도는 상승하였다. ENR을 10 wt% 적용 하였을 때 인장 강도 및 인열 강도가 상대적으로 우수한 값을 나타내었다..

케나프 섬유의 표면 개질이 천연섬유/천연고무 복합체에 미치는 영향을 알아보기 위해 NR/ENR 90/10 블렌드 비를 고정하고 표면 개질 한 케나프 섬유를 각각 30 phr씩 적용하였다. 표면 처리에 따른 섬유의 구조적 변화는 FT-IR과 SEM-EDS를 통해 확인하였다. 알칼리 처리, 실란 처리를 통한 섬유 표면 개질은 보강 효과를 증대시켜 천연고무/천연섬유 복합체의

물성을 향상시켰으며 특히, 실란 처리를 했을 경우 우수한 물성을 나타내었다.



5. 참고문헌

- [1] D. NaBi Sahb, J.P. Jog (1999), Natural fiber polymer composites : A Review, *Advances in Polymer Technology*, 18, 4.
- [2] A. Ticoalu, T. Aravinthan & F. Cardona (2010), A review of current development in natural fiber composites for structural and infrastructure applications, *Southern Region Engineering Conference*, Toowoomba, Australia.
- [3] Jae Hun Shim, Jin san Yoon. (2008). Natural Fibers and Biocomposites, *Polymer Science and Engineering*, 19(4), 299–306.
- [4] Dong hwan Cho, Hyun-Joong Kim (2009). Naturally Cyclable Biocomposites, *Elastomers and Composites*, 44(1), 13–21.
- [5] Bogoeva-Gaceva G, Avella M, Malinconico, Buzarovska A, Grozdanov A, Gentile G, et al (2007). Natural fiber eco-composites. *Polym Compos*, 28, 98–107.
- [6] Julia Cigasova, Nadezda Stevulova, Alena Sicakova, Jozef Junak (2013), Some Aspects of Lightweight Composites Durability, *Chemical Engineering Transactions*, 32.
- [7] Bledzki AK, Gassan J (1999), Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci*, 24(2), 221–74.
- [8] Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Hokens, D., & Misra, M (2001), Eco-friendly composite materials from biodegradable polymers: Bio composites to nano composites, In *Abstracts of papers of the American chemical society*, 222, U394–U394.
- [9] Giuseppe Cristaldi, Alberta Latteri, Giuseppe Recca, ianluca Cicala (2010), Composites Based on Natural Fibre Fabrics, *Woven Fabric Engineering*, 17.
- [10] Charles LW, Bledsoe VK, Bledsoe RE (2002), Kenaf harvesting

and processing. Trends New Crop New Uses, 340-7.

[11] Muhammad H. Hamidon, Mohamed T.H. Sultan, Ahmad H. Afiffin (2019), Effects of fibre treatment on mechanical properties of kenaf fibre reinforced composites: a review, Materials Research and Technology, 8(3), 3327-3337.

[12] Yusoff RB, Takagi H, Nakagaito AN (2016), Tensile and flexural properties of poly lactic acid-based hybrid green composites reinforced by kenaf, bamboo and coir fibers. Industrial Crops and Products, 94, 562-73.

[13] Dash BN, Rana AK, Mishra SC, Mishra HK, Nayak SK, Tripathy SS (2000) Novel low cost jute-polyester composite. II. SEM observation of the fracture surfaces. Polymer-Plastic Technology and Engineering, 39(2), 333-50.

[14] M.M. Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona (2012), Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview, Composites Part B : Engineering, 43, 2883-2892.

[15] Reza Mahjoub, Jamaludin Mohamad Yatim, Abdul Rahman Mohd Sam, Sayed Hamid Hashemi (2014), Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications, Construction and Building Materials, 55, 103-113.

[16] Li X, Tabil LG, Panigrahi S (2007), Chemical treatment of natural fibre for use in natural fibre-reinforced composites: a review. Journal of Polymer and the Environment, 15(1), 25-33.

[17] Asim M, Jawaid M, Abdan K, Ishak MR (2018), The effect of silane treated fibre loading on mechanical properties of pineapple leaf/kenaf fibre filler phenolic composites. Journal of Polymer and the Environment, 26, 1520-7.

[18] Sreekala MS, Kumaran MG, Joseph S, Jacob M (2000), Oil palm fibers reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibers

surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*, 7(5-6), 295-329.

[19] B. PoH, G.K. KHOK (2007), Tensile Properites of epoxidized natural rubber/natural rubber blends, *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, 39, 151-161.

[20] Sang Yup Lee , Joon Hyung Kim Byung Kyu Kim (2006), Natural rubber blends with epoxidized natural rubber, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 36, 579-594.

[21] Gelling, I. R (1991), Epoxidised Natural Rubber. *Journal of Rubber Research*, 6(3), 184-205.

[22] Karnda Sengloyluan, Kannika, Wilma K. Dierke, Jacques W.M, (2014), Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber, *European Polymer Journal*, 51, 69-79.

[23] 나창운, 심상운, 조을룡, 정경호, 최석신, 홍성철, 홍청석 (2008), 고무재료와 가공 기술, (사) 한국고무학회, Anyang Korea.

[24] 조원제, 최세영, 유종선, 하창식, 윤정식 (2000), “고무기술의 기초”, 한국신발피혁연구소.

[25] Kumarjyoti Roy, Subhas Chandra Denbnath, Tzounis, Aphiwat Pongwisuthiruchte (2020), Effect of Various Surface Treatments on the Performance of Jute Fibers Filled Natural Rubber (NR) Composites, *Polymers*, 12(2), 369.

[26] Eun-Kwang Ham, Kyeong-Eun Choi, Jae-Kyoung Ko, Min-Kang Seo (2016), Influence of Carbon Fiber Direction on Mechanical Properties of Milled Carbon Fibers/Carbon Blacks/Natural Rubber Compounds, *Appl. Chem. Eng*, 27(2), 179-184

[27] Ismail, H.; Rusli, A.; Rashid, A.A (2005), Maleated natural rubber as a coupling agent for paper sludge filled natural rubber composites. *Polym. Testing*, 24, 856-862.

[28] Manaila, E.; Stelescu, M.D.; Doroftei, F (2015), Polymeric

composites based on natural rubber and hemp fibers. Iranian Polymer Journal, 24, 135–148.

[29] Moonart, U.; Utara, S (2019), Effect of surface treatments and filler loading on the properties of hemp fiber/natural rubber composites. Cellulose, 26, 7271–7295.

[30] Jun-Seok Yeo, Oh young Kim, Seok-ho Hwang (2018), Effects of Chemically Surface Modified Lignin on Flexural Strength and Fracture Toughness for Lignin/Unsaturated Polyester Resin Composites, Polymer(Korea), 42(2), 185–191.

[31] Hanafi Ismail (2011), The Effect of Bis-(3-triethoxysilylpropyl) Tetrasulphide(Si-69) as a Coupling Agent on Properties of Natural Rubber/Kenaf Fibre Composites, Polymer-Plastic Technology and Engineering, 50, 893–897.

[32] B. PoH, Ismail H, P.L. Chin, et al (2001), Cure and mechanical properties of filled SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends. J Appl Polym Sci, 81, 47–52.