

최근 천연섬유계 복합체 용도의 발전

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 이관용
(leeky1940@reseat.re.kr)

1. 서론

- 천연섬유로 강화한 바이오 복합체 제품은 정해진 기간 후에 생분해되고 리사이클이 가능하며 지속가능한 복합체로 응용될 수 있다. 식물에서 유래한 재생가능 자원이 2020년까지 화학분자 구성요소의 10%를 점유할 것이며, 2050년에는 50%를 점유할 것이라는 보고가 있다. 농작물, 삼림, 동물 같은 바이오매스는 최대의 셀룰로오스 자원이다. 매년 합성수지가 1.5×10^8 톤이 생산되는 데 비하여 목질 셀룰로오스는 2×10^{11} 톤이 생산된다.
- 다양한 용도의 조성과 물리적 성질에 따라 바이오 복합체에 첨가할 셀룰로오스가 선택된다. 밀짚 및 옥수수 줄기는 펄프와 종이에, 파인애플 잎 등은 식물과의 고분자 복합체에, 황마는 카펫 뒷받침재료 및 로프에, 마닐라삼 강화 PP는 승용차 바닥재에 쓰이고 있다.

2. 천연섬유의 구조, 물성 및 개질

- 셀룰로오스는 β -D-글루코오스가 β -글루코시드결합(1-4 글루코시드결합)을 통해 선형구조를 갖는 다당류 고분자로서, 식물 세포벽의 주 구성성분이다. 셀룰로오스 미세섬유(cellulose microfibril)는 세포벽의 견고함과 구조적인 성향을 부여하는 비교적 경직된 구조로 되어 있으며, 글루칸이 밀접하게 배열되어 매우 안정적이고 강인하다.
- 천연섬유의 물성(예; 연신율, 인장강도, 탄성 모듈러스 등)은 합성재료와 대등하다. 소수성 고분자 기질과는 상용성이 나쁘므로 물리적 혹은 화학적 처리에 의해 개질함으로써 내수성, 점착성 등을 개선한다. 물리적 처리방법은 연신, 열처리, 코로나 방전 등이, 화학적 처리방법은 에스테르 반응, 생분해성 가교제 반응, 이소시아네이트 반응 등이 있다.

3. 천연섬유 강화 복합체의 용도

- 자동차 산업: 자동차 부품에 천연섬유를 사용한 역사는 매우 길다. 경량화, 양호한 기계적 성질과 가공성, 단일 가공공정에서 복잡한 형상의 부품을 성형할 가능성, 비교적 높은 충격강도, 유리섬유에 대비한 취급 및 조립상의 이점 등이 바이오 복합체의 강점이다. 제품이 전 생애 동안 환경에 주는 영향과 피해를 분석하는 전 과정 평가에서도 천연섬유 강화 플라스틱 부품이 유리섬유 강화 부품보다 유리하다고 보고되었다.
- 폐차의 비분해성 및 순환 불능 부품에 대한 환경문제 인식이 높아지면서, 이런 인식은 자동차 제조자는 생분해성 재료를 사용해야 한다는 압력으로 작용하고 있다. 합성 혹은 재생가능한 고분자 기질을 여러 천연섬유로 강화하여 자동차의 다양한 부품 개발에 응용하는 연구가 매우 활발하다.
 - 폴리젯산(PLA)은 생분해성이며 기계적 성질이 장기간 유지되므로 천연 충전재의 기질로서 가장 중요하다. Nina 등은 PLA와 여러 천연섬유(면화, 아마, 인조셀룰로오스 섬유인 lyocell 등)와의 복합체로 생산한 자동차 부품의 기계적 특성을 연구하였다. MD 인장강도는 면화/PLA가 가장 낮았고, 이보다 인피섬유(bast)/PLA가 약간 높았으며, lyocell/PLA가 가장 높았다. PLA 복합체의 물성은 순수 PLA에 비하여 증가한다는 데이터가 많다.
 - CA(cellulose acetate)도 자동차 내장재로 많이 적용되는 바이오재료이다. 가소화한 CA는 칼렌더링 혹은 부직포 재료로 만들 수 있다. CA, 가소제(시트르산염계) 및 나노 충전제의 복합체는 PP/TPO 기반 자동차 부품 대체재로 많이 연구되고 있다. Cellulose acetate butyrate와 lyocell의 복합체는 자동차에 적용할 새로운 후보로 등장하고 있다.
- 도전성 복합체: 도전성 셀룰로오스 복합체는 천연섬유 강화 복합체로서는 비교적 새로운 분야이며, 아직 초기 연구단계에 있다. 그러나 친환경성뿐만 아니라, 압전 및 자기변형 재료보다 유리한 유연성, 경량 및 가공성 때문에 이에 관한 관심이 증가하고 있다. 도전성 고분자와 셀룰로오스의 복합체는 여러 디바이스에 사용할 수 있다. 이 글에서는 다음 예를 포함한 23건의 연구보고를 소개하고 있다.

- ① 폴리아닐린(PAN) 기반 여과지는 산 및 알칼리의 센서로, 또 종말 점 지시약, 가열 디바이스 및 액추에이터로 작용한다. 또 셀로판 양면에 금박 코팅을 한 셀룰로오스 복합체는 전기에 의해 굽어지는 전자활성 액추에이터가 될 수 있다.
 - ② PAN 혹은 폴리피롤(PPy)의 단량체를 나무 톱밥과 물의 현탁액에서 제자리중합하면 이들 복합체의 전도도가 증가한다. 이 복합체는 유연성과 항균성을 요하는 전자재료에 응용 가능하다.
 - ③ 액정 용액과 CMC(Carboxy methyl cellulose), HPC(hydroxy propylcellulose), APC(acetoxypylcellulose)와의 가교결합체는 전기광학적 센서가 될 수 있다.
 - ④ 리튬 배터리에서 셀룰로오스를 세퍼레이터로, 또 나노 Si/셀룰로오스 복합체는 음극재료로 이용하는 연구도 보고되었다.
- 장벽(barrier) 재료: 천연섬유의 불투과성 결정질은 강화 플라스틱 재료에서 투과도의 저하, 즉 방벽성을 증가시킨다. 담배 필터로 쓰이는 셀룰로오스 아세테이트(CA)가 대표적이다. CA/나노 SiO₂ 필름은 담배연기의 니코틴을 44%, 타르를 35% 경감시켰다. 이 외에도 PLA 혹은 HDPE와의 바이오복합체의 방벽성 연구 등이 보고되었다.
- 약물 전달 시스템: 약물전달 시스템에서 셀룰로오스가 단독으로 접착제로 자주 쓰인다. 그러나 셀룰로오스 복합체를 이용하는 데 관심이 증가하고 있다. HPMC(hydroxypropylmethyl cellulose)는 규제에 합격할 수 있고 사용의 간편함 등의 이유로 약물 방출속도 조절 고분자로 널리 쓰인다. 이를 기반으로 한 복합체는 고분자가 유리상에서 고무상으로 바뀌고 물 혹은 생리액 중에서 팽윤된다. HPMC 외에도 ethyl cellulose, cellulose nitrate, cellulose acetate 등이 여러 약물을 대상으로 연구되었으며, 이 글에서는 10건의 연구보고가 인용되었다.
- 건축 자재: 바이오투 바탕으로 한 건물 구조재용 복합체는 차세대 건축 재료로 매우 중요하다. 천연섬유로 강화한 시멘트(섬유 시멘트)는 재생 가능 원재료, 시멘트의 물성 개선(강성, 인성, 신축성 및 내균열성), 비

교적 저렴한 가격 및 발달된 가공기술 등의 이점이 있다. 복합체의 내구성을 개선하기 위하여 낱재, 슬래그, 응회암 등을 첨가한다. 섬유강화 복합체는 적층법, 압착법, 혹은 압출법 등 다양한 방법으로 제조한다. 섬유 함량은 8~12%이다. 지붕, 마루, 절연 및 기타 건축재용 섬유 시멘트를 생산하는 기업이 많다.

- 접착제: 천연섬유계 복합체 생산에서 요소 및 페놀-포름알데히드 수지가 접착제로 대부분 사용되는데, 독성이 문제이다. 재생가능한 자원으로부터 포름알데히드 없는 목재용 접착제를 개발하는 연구가 진행 중이다. 셀룰로오스 유도체 특히 CMC가 대표적인 녹색 접착제이다. S. Nobuo 등은 상업적 접착제보다 기계적 성질과 항균성이 우수한 CMC계 접착제를 보고하였다. HPC 및 HPMC 같은 셀룰로오스 에테르는 점성 접착성 치료용으로 널리 응용되고 있으며, 새로운 제품이 연구되고 있다.
- 셀룰로오스 기반 나노복합체: 셀룰로오스 섬유는 미세섬유라 칭하는 나노크기의 섬유(직경 2~20nm)로 구성되어 있으며, 이 나노섬유는 셀룰로오스 나노위스커로 알려진 미세결정으로 되어 있다. 미세결정 셀룰로오스는 보통 식물 세포벽으로부터 비결정 부분을 산에 의한 가수분해 방법으로 제거하고, 기계적 전단력 분해에 의해 얻는다.
 - 나노셀룰로오스를 고분자 기질에 균일하게 분산하여 나노복합체를 만드는 것은 쉽지 않으며, 상용화에도 애로가 있다. 나노셀룰로오스의 분산 연구가 전분, PLA, LDPE 등 다양한 고분자에 대하여 행해졌다. 통상적인 압출방법으로는 PLA와 셀룰로오스 나노입자와의 복합체를 얻을 수 없다.
- 장래 전망: 바이오 고분자는 이제 일상 용도에 진입하고 있다. 생분해성 혹은 재생가능 원료를 기반으로 한 고분자는 매년 20~30% 성장하면서 곧 범용 플라스틱과 경합하게 될 것이다. 천연섬유와의 고분자 복합체는 생산, 가공 및 사용 사이클에서 대기 중에 CO₂ 배출을 저감할 수 있으며 탄소 거래 가능성도 있다. 따라서 자연에서 탄소 고정화를 일으키는 가능한 경제적 대안으로 나타나고 있다. 일정 배향에서 강도는 10GPa도 가능하다.

- 천연섬유 강화 플라스틱 부품이 유리섬유에 비해 많은 이점을 제공하지만, 항공 및 자동차 부품으로 개발하기 위하여, 또 이 산업으로부터 신뢰를 얻기 위하여는, 기술적으로 고려할 점도 다수 있다. 셀룰로오스 미세섬유의 나노복합체는 미래 선진 엔지니어링 바이오복합체로서 가능성이 높으며, 아주 낮은 함량에서도 고성능, 내구성, 가치, 수명, 다용도성, 지속가능성이 향상될 수 있을 것이다. 미국의 경우 거대한 삼림산업은 셀룰로오스 나노섬유를 발견하고 이를 다량으로 정제할 수 있는 능력을 가진 나노기술에 진입하고 있다.
- 셀룰로오스 나노결정은 바이오센서와 촉매를 생산하는 주형에 응용될 수 있다.
- 섬유 시멘트는 건축자재로서 매우 이점이 많다. 그런데 습한 환경에서는 노화가 진행되어 강도와 강성이 저하되는 내구성 문제가 있다. 이 문제는 적절한 건조, 혼합 및 개질로 근절할 필요가 있다.
- 원하는 기능을 가진 고분자를 기반으로 하는 개질에 의한 도전성 셀룰로오스의 개발은 천연섬유계 복합체의 첨단 분야의 하나이다. 이것이 개발되면 종래 전자부품에 맞먹는 강성과 강도에 맞추면서 환경친화적이고 폐기가 용이한 전자 재료를 개발할 수 있다.
- 화학적 개질법으로 셀룰로오스의 열안정성과 소수성을 성공적으로 성취할 수 있다. 그러나 이 복합체의 생분해성과 내구성은 신중히 평가해야 한다.
- 천연섬유 복합체가 갖는 과제는 ① 셀룰로오스 섬유와 고분자 기질과의 상용성 문제, ② 습기 민감성, ③ 균일한 분산, ④ 열 안정성, ⑤ 바이오 기반 재료의 비파괴적 가공, ⑥ 극심한 응집, 응결성이다. 이런 문제점들이 유리섬유계 재료에 비하여 상업적 용도가 덜 증가하는 이유일 것이다. 생분해성, 기계적 성질, 최종 하이브리드 제품의 코스트 간의 균형을 효과적으로 맞출 수 있는 최적 모델의 설계가 장래 긴요하게 요구되는 사항이다.

4. 결론

- 셀룰로오스 기반 재료는 사회 각 부문에서 폭넓게 쓰이고 있으며, 지금까지의 용도상 한계를 벗어나려 도전하고 있다. 천연섬유 고분자 복합체는 경제적으로 및 환경적으로 지속가능한 기술 발전을 유지하는 답이 될 수 있다. 재생가능한 자원을 기반으로 한 복합체는 “녹색 포장”에서 중요한 역할을 한다. 이들 재료는 기존 석유계 플라스틱의 대체재로 등장하고 있지만, 현재 생산이 적어 광범위하게 응용되지 못하고 있다.
- 고분자 기질에 나노입자를 첨가하면 침투하는 물질의 투과도를 낮춤으로써 방벽성이 강화된 복합체가 된다. 생분해성 고분자의 방벽 물성도 나노복합체로 만들어 개선할 수 있다. 도전성 고분자가 셀룰로오스 입자의 접착제 역할을 할 수 있는 셀룰로오스 기반 도전성 액추에이터가 만들어졌다. 셀룰로오스 위스커를 표면 개질하면 합성수지와와의 상용성을 극복할 수 있다.
- 현재 나노 및 마이크로 복합체의 제조에 적용되는 대부분의 고분자는 합성재료이므로, 생체 적합성과 생분해성이 천연 고분자에 비해 훨씬 부족하다. 천연섬유 기반 복합체가 향후 환경친화적인 건축재료로 대체 가능하려면 가공성, 내습성, 열 안정성, 분산성 같은 여러 중요 물성이 해결과제이다.

출처 : Jitendra K. Pandey, S. H. Ahn, Caroline S. Lee, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, "Recent Advances in the Application of Natural Fiber Based Composites", *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(11), 2010, pp.975~989

◁ 전문가 제언 ▷

- 천연섬유 강화 고분자 복합체는 가볍고, 경제적이고, 다양한 형태로 구득할 수 있다. 이들 복합체는 밀도가 낮고, 물성이 대등하고, 가공이 신축적이며, 환경친화적이어서, 유리섬유, 운모 및 탄산칼슘 같은 전통적인 충전제를 대체할 수 있다. 고분자 시스템 혹은 천연섬유를 개질함으로써 바이오 복합체는 범용 제품부터 항공기 부품에 이르기까지 다양한 용도로 설계할 수 있다. 전자종이, 연료전지막, 약물방출 속도조절 및 바이오센서를 예로 들 수 있다. 이 글은 다양한 용도에서 진행된 셀룰로오스계 재료의 발전을 기초연구와 함께 분석하였다.
- 바이오 복합체의 개발을 위해 유럽에서는 이의 실용화와 고성능화 연구를 공동으로 추진하며, 미국은 국가 로드맵에 따라 여러 부처의 지원하에 체계적인 추진을 하고 있다. 최근에는 선진국을 중심으로 나노셀룰로오스 보강재 개발 등 나노기술 접목을 적극적으로 추진 중이다.
- 국내에서는 한국에너지기술연구원, 금오공과대학 등 연구계와 학계에서 바이오복합체 기초연구를 수행하고 있다. 인하대학교의 김재환 교수팀은 셀룰로오스 복합체로 스마트 액추에이터를 만드는 연구를 발표했는데, 이 글에서도 이 연구를 인용할 만큼 혁신적인 연구라 하겠다. 최근 한국에너지기술연구원 한성옥 박사팀은 해조류 등 천연섬유를 보강재료, 고분자를 매트릭스로 하는 자동차 내장재용 바이오복합재료를 개발하였다고 보도되었다.
- 산업차원에서 천연섬유를 사용하는 것은 자동차 부품 등 재료의 환경적 지속가능성을 개선하는 의미가 된다. 건설 산업에서도 천연섬유는 경제적이고 기술적으로도 타당하다. 천연섬유는 기존 재료에 비하여 높은 단열성을 제공한다. 나노기술이 융합된 고성능 및 고기능의 바이오복합체 기술은 세계적으로 기술 개발 초기단계이다. 그러므로 적극적으로 꾸준한 연구 개발에 의해 관련 원천기술을 확보할 수 있으며, 상용화 시 국외시장을 선점할 수 있는 잠재성이 큰 기술이라고 할 수 있다. 이들 기술 개발이 저탄소 녹색성장에 기여하기를 기대한다.

본 분석물은 과학기술진흥기금 및 복권기금의 지원으로 작성되었습니다.