

발 간 등 록 번 호
11-1541000-001707-01

보안과제( ), 일반과제( ✓ )

과제번호 110143-3

농산 바이오매스를 이용 환경친화적인 녹색 복합소재 및  
성형기술개발에 관한 연구

Farm use of biomass and plastic composite materials,  
eco-friendly green technology

한양소재 주식회사

농림수산식품부

# 제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “농산 바이오매스를 이용 환경친화적인 녹색 복합소재 및 성형기술개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2012 년 12 월 30 일

주관연구기관명 : 한양소재주식회사

주관연구책임자 : 주 덕 기

세부연구책임자 : 주 덕 기

연 구 원 : 박 태 영

연 구 원 : 이 기 웅

연 구 원 : 김 기 남

연 구 원 : 유 병 울

연 구 원 : 현 민 수

협동연구기관명 : 순천향대학교

협동연구책임자 : 한 현 각

# 요 약 문

## I. 제 목

농산 바이오매스를 이용 환경친화적인 녹색 복합소재 및 성형기술개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 전 세계적으로 환경 문제에 대한 관심이 날로 증가하고 있으며, 이와 더불어 환경친화성 소재에 대한 많은 연구개발이 이루어지고 있다. 지금까지 섬유강화 복합재료의 보강재로 주로 사용되고 있는 섬유로는 유리섬유, 탄소섬유와 합성고분자 섬유로서 이들은 모두 자연환경에서 거의 영구적으로 분해가 되지 않기 때문에 그 폐기물은 환경오염 면에서 큰 문제로 대두되고 있다. 그래서 점점 고갈되어가고 있는 석유를 바탕으로 하는 소재 공급원을 천연자원을 바탕으로 환경친화적소재로 대체 하려는 노력을 기울이고 있다. 2006년 환경부에서는 바이오매스 에너지 종합계획을 수립하여 2020년까지 바이오 에너지자원의 전국적인 보급을 위한 계획을 수립하여 자원순환 사회의 정착이라는 총괄적 개념의 에너지 및 환경정책을 추진 중에 있다. 해외에서도 농산자원의 재활용을 통한 자원 환경보존, 자원의 고갈 예방, 국가 경제의 효율화를 위해 매우 중요한 주제로 인식하고 있다. 그 중 농업 부산물인 Rice Husk는 목재외의 섬유자원으로 부각하고 있으며 현재까지 대부분 퇴비제조용으로 양도되거나 폐기되고 일부 특수용도(WPC 등)로 판매되고 있어 용도전개가 절실히 필요한 상태에 있으며, 친환경소재로의 전향을 위한 자원화 기술개발이 필요한 실정에 있다. 본 연구기관에서는 자동차 산업에 다년간 Natural Fiber를 통한 복합재료의 설계 경험을 바탕으로 기존소재 대비 가격경쟁력 향상과 더불어 100% 재활용이 가능한 소재개발을 위해 소재개발(기계적, 열물리적 특성, 수축율, 밀도, Crack, 내후성 등)시 고려되어야 하는 사항을 검토 이론적 데이터베이스를 이용하여 Rice Husk의 단점을 보완하기 위한 방안을 연구하여 정량적인 데이터베이스화를 목적으로 하고 또한, 친환경적인 복합재 설계기술을 통해 자동차 부품으로의 성형기술을 정량화 하는 연구를 진행하여 다음과 같은 연구 목표를 달성하고자 하였다.

- 국내산 Rice Husk를 이용하여 고강도 경량 복합 압출 Sheet의 기계적 단점 보완 방안 (Rice Husk Volume-Fraction, Particle Size, Reforming, Bamboo Fiber, Coupling agent)
- 기존 Trunk Mat. Field의 제품을 수거하여 Failure Mechanism 도출, 품질 성능 개선 (1, 3, 5, 10 year Field Trunk Mat. Failure Mechanism Scheme)
- 개발소재로 자동차 부품소재의 기준 규격을 만족하고 내구성향상 기술마련 (열간 신율-열간가공 시 신율의 감소를 야기하지 않는 배합기준)
- 개발부품의 내환경시험을 통한 품질 향상 및 사업화 진행 (내열, 내한, 내습, 열충격, 내열사이클)

### Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

#### 가. 1차년도 연구개발 내용 및 범위

1. Rice Husk 보강 복합재의 이론적 연구문헌조사  
(기계적, 열물리적, 형태학적, 열분해 시 발생하는 Gas 성분 분석, 이화학적 분석, 재활용 기준, 냄새 및 VOCs 저감 방안, 내환경시험에 따른 열화도 평가를 통한 품질기준안 마련)
2. 왕겨의 기초분석(형태학적, 수분보유특성, 열물리적 특성, 표면개질에 따른 형태변화 등)
3. 왕겨보강 복합재의 최적설계 (왕겨 입자크기, 왕겨의 보강 함량)
4. 왕겨보강 복합재의 기계적 특성 성능개선 (표면개질, 상용화제 처리, 천연 대나무섬유 보강)
5. 성형성(오븐프레스 공법)확인을 위한 성형조건 확인 (간이금형을 통한 성형조건 정량화)
6. 자동차 부품소재 검증 및 평가 (자동차 부품소재기준 자체 시험검증 후 공인기관 검증)

#### 나. 2차년도 연구개발 내용 및 범위

1. 왕겨보강 복합재의 냄새 및 HCHO 저감, 내환경성 향상을 위한 이론적 고찰  
(열분해 시 수반되는 Gas 성분, 친환경적인 흡착조제, 자동차부품으로의 사용 환경 조건 등)
2. 왕겨보강 복합재의 재활용 시 성능 평가 및 Database 확보 (Scrap 재활용)
3. Target 필드제품을 통한 Failure Mode 도출 (Target Parts : Trunk Mat.)
4. 내환경성 평가를 통한 문제점 도출 (내구성 확인)  
(치수변화율, 두께변화율, 파열강도, IZOD, HCHO방출량, 화학상태, 표면상태, 냄새평가)
5. 배합기술의 정량화 (자동차 부품으로의 최악 사용 환경을 고려한 배합기술 설계)  
(내한 충격성 및 강도 보강)
6. 자동차 부품으로의 성형성 확인 ( 양산금형을 통한 시제품 제작 )  
(성형상 고려되어야 할 사항, 성형조건, 수축률, Radius, 하중변화, 화학적 상태변화 등)
7. 자동차 부품소재 검증 및 평가 (자동차 부품소재기준 자체 시험검증 후 공인기관 검증)

#### IV. 연구개발결과

##### 가. 1차년도 연구개발 결과

##### (1) 연구수행 내용 및 연구결과 요약

연구범위	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
Rice Husk 및 복합재의 특성문헌조사	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 형태학적 분석</li> <li>- 수분보유특성</li> <li>- 표면개질에 따른 기계적 성능개선</li> <li>- 열물리적 특성</li> <li>- 기계적 특성</li> <li>- 이화학적 특성 등의 문헌조사</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 일반적인 Rice Husk의 형태 고찰</li> <li>- 수분보유 특성에 관련한 복합재 설계의 제한적인 경우 고찰</li> <li>- 열분해 특성을 확인 후 성형조건 의 정량적 확인 및 고찰</li> <li>- 복합재 설계 시 기계적 특성 확인 및 기계적 성능 향상 시 방안</li> </ul>
Rice Husk의 기초분석	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 형태학적 분석</li> <li>- 수분보유특성 분석</li> <li>- 열물리적 특성분석</li> <li>- 표면 개질에 따른 열물리적, 성분 분석, 형태학적 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SEM, Mini-SEM을 이용한 외피 내피의 구조 분석</li> <li>- EDS를 통한 Rice Husk의 성분분석</li> <li>- Rice Husk의 열분해 특성 분석</li> <li>- 표면 개질에 따른 성분분석(SI 제거 효과), 열물리적 특성 변화, 수분보유특성 변화, 형태학적 변화분석</li> </ul>
Rice Husk 복합재 설계(배합기술)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rice Husk의 입자크기에 따른 특성 비교 (155 <math>\mu\text{m}</math>, 165 <math>\mu\text{m}</math>, 198 <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>- Rice Husk의 보강함량에 따른 특성 비교 (30%, 40%, 50%)</li> <li>- 함량 및 크기에 따른 배합기술 정량화(배합기술)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 복합재 설계는 Rice Husk의 입자 크기 및 함량에 따른 기계적 성능을 좌우하므로 최적의 크기 및 함량에 따른 기계적 특성 정량화 연구를 통해 배합기술 획득</li> </ul>
Rice Husk 복합재의 기계적 성능 개선	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sodium Hydroxide, Silane, Acetic acid의 개질제를 통해 처리시간 및 농도에 따른 기계적 성능확인</li> <li>- Coupling agent 첨가 함량에 따른 기계적 성능 확인</li> <li>- Bamboo Fiber의 첨가에 따른 기계적 성능 확인</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 열등한 기계적 성능 개선을 위하여 3가지 방안 모색</li> <li>1. 개질제를 Resin과의 계면 결합력을 향상 시켜 기계적 성능을 향상시키는 연구</li> <li>2. Coupling agent를 이용하여 Resin의 가교결합을 유발하여 기질과 보강재간의 계면 결합을 극대화</li> <li>3. 단위면적당 비강도, 비탄성율이 우수한 Bamboo 섬유 혼입으로 기계적 성능을 향상시키는 연구를 통해 환경성 분석, 경제성분석을 통한 우수한 기계적 성능 향상 방안 제시</li> </ul>
자동차 부품소재 평가 및 검증	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 자동차 규격에 준용한 자체 시험 및 공인기관 검증</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 최적 배합된 소재 시제품 생산 후 자동차 규격에 준용하는 규격 시험을 진행 하고 공인기관에 의뢰한 결과 자동차 규격에 만족시험</li> </ul>
문제점개선, 간이성형성 확인	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rice Husk 복합재의 성형성을 확인하기 위한 설계검증 작업 및 성형조건 검색</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 기 보유된 간이금형을 통해 소재의 문제점 개선 및 설계 검증, 성형조건 정량화 연구가 필요함을 확인 함</li> </ul>

(2) 연구 수행 결과

(가) 왕겨 성분분석

Table 1. Rice Husk의 화학적 개질 전 후 성분분석 결과

Element	Inner		Outer		NaOH		Acetic acid		Silane	
	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
C K	44.39	53.72	25.08	34.37	25.29	28.81	16.98	24.53	33.29	43.23
O K	45.01	40.89	49.08	50.50	49.70	52.97	51.80	56.18	47.11	45.92
Si K	9.82	5.08	25.70	15.06	20.00	18.22	23.22	19.29	19.37	10.76
S K	0.17	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl K	0.11	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
K K	0.50	0.18	0.14	0.06	-	-	-	-	0.23	0.09

(나) 왕겨의 열무게분석

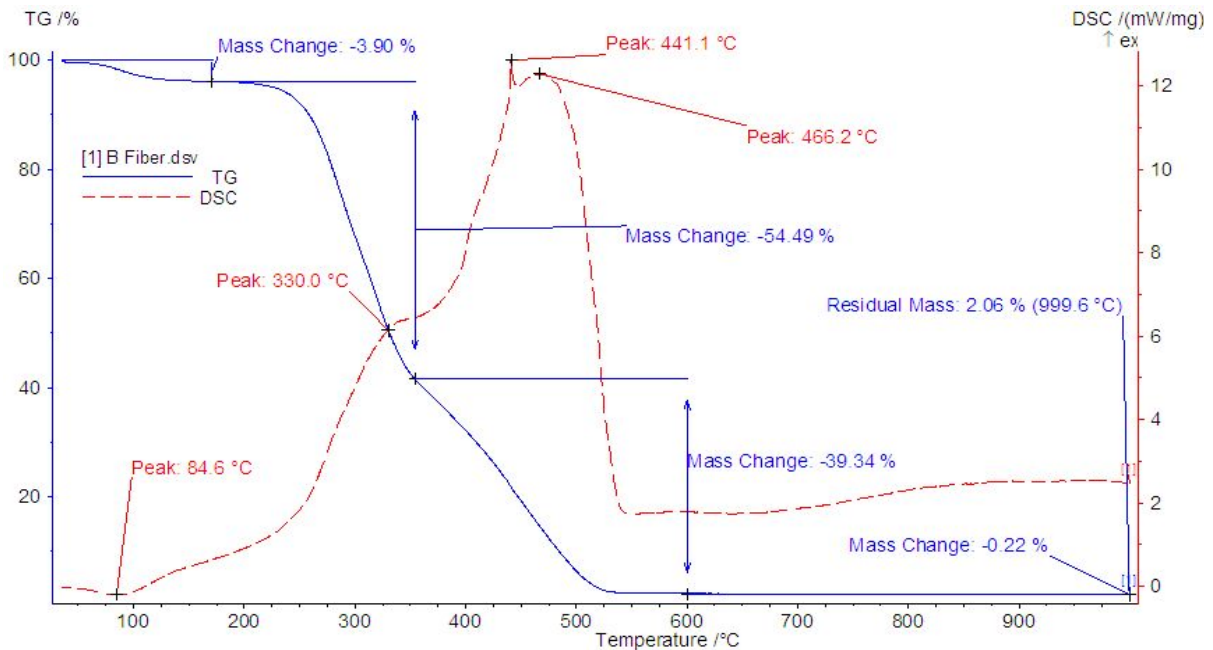


Fig 1. 왕겨의 열분해 곡선

150°C 부근에서 시료 내 휘발성분의 열분해 반응이 시작되어 급격한 무게 감소가 발생되었다. 이 온도 영역은 Hemicellulose의 열분해 반응 영역으로 시료 내 Hemicellulose의 열분해에 의한 결과로 사료된다. 이후 300°C 부근에서는 변곡점을 확인 할 수 있었으며 이는 Hemicellulose의 열분해가 시작한 이후 Cellulose의 열분해가 연속적으로 발생한 결과라 사료된다. 최대 열분해 속도는 350°C 부근에서 나타났으며 이후 380°C 부근까지 선형적으로 열분해 속도는 감소하였다. 380°C 이후 열분해

속도는 크게 감소하였으며 이는 대부분의 Hemicellulose와 Cellulose 즉, Holo-cellulose가 열분해 되어 제거된 상태에서 잔존하는 리그닌과 더불어 Holo-cellulose의 열분해 반응 중 생성되는 소량의 Char에 의한 열분해가 진행됨에 따라 비교적 느린 무게 감소를 보이는 특성을 가짐.

**(다) Rice Husk 섬유 Particle Size에 따른 기계적 특성**

Rice Husk 섬유의 Volume은 30PHR로 고정 한 후 Particle Size를 155 $\mu\text{m}$ , 165 $\mu\text{m}$ , 198 $\mu\text{m}$ 로 컨트롤 하여 기계적 특성 시험을 진행한 결과 모두 자동차 기준에 미달되는 특성을 보였으나 Particle Size가 198 $\mu\text{m}$ 일 때 (인장강도 180kgf/cm<sup>2</sup>, 굴곡강도 370kgf/cm<sup>2</sup>)가장 우수한 물성수준을 보여줬다.

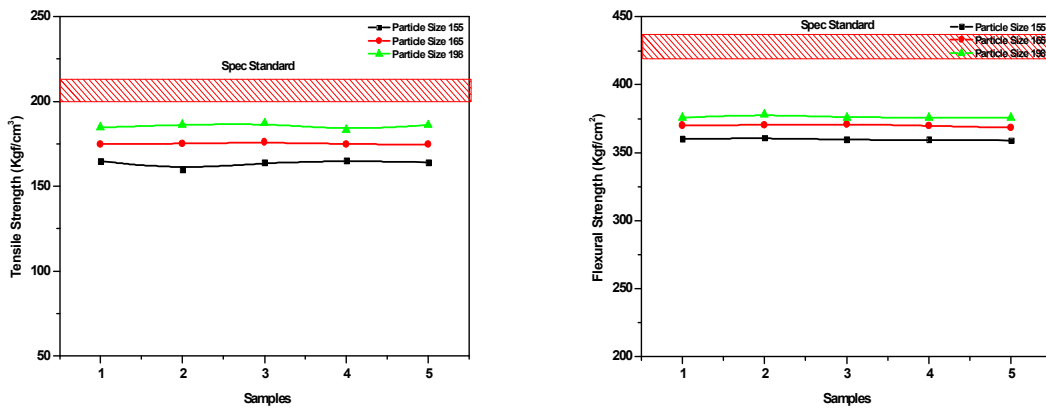


Fig 2. Rice Husk 섬유의 Particle Size에 따른 기계적 특성 (Volume 30PHR 기준)

**(라) Rice Husk 섬유 Volume-Fraction에 따른 기계적 특성**

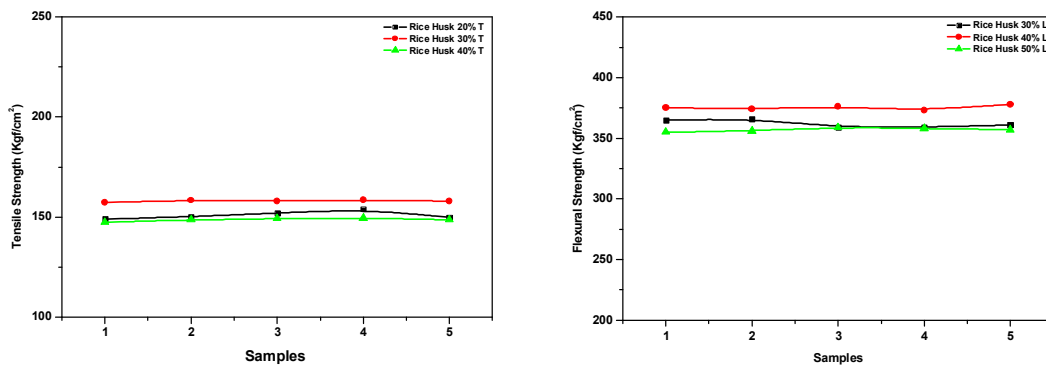


Fig 3. Rice Husk 섬유의 Volume-Fraction에 따른 기계적 특성 (Volume 30, 40, 50PHR 기준)

Rice Husk 섬유의 Particle Size는 198 $\mu\text{m}$ 로하고 Volume을 30PHR, 40PHR, 50PHR로 컨트롤하였을 시 40PHR 보강비율이 가장 우수한 기계적 특성을 나타냈다.

(마) 표면개질에 따른 기계적, 물리적 특성 향상

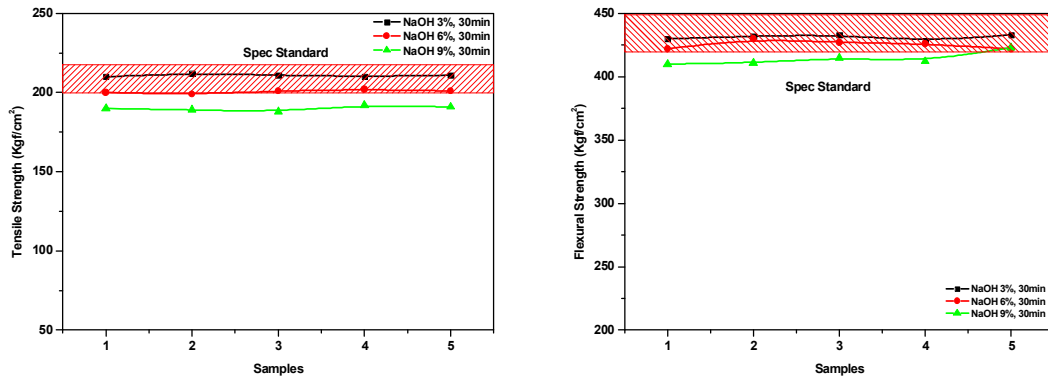


Fig 4. 표면개질에 따른 기계적 특성 (최적 조건)

표면개질 조건은 1.5%, 3%, 9%의 농도에서 30분, 60분, 90분간 NaOH, Silane, Acetic acid로 처리하여 기계적 특성 분석을 실시한 결과 NaOH 1.5%농도 30분간 처리한 결과에서 우수한 기계적 특성 결과를 확인하였음.

(바) Coupling agent의 첨가에 따른 기계적 성능 향상

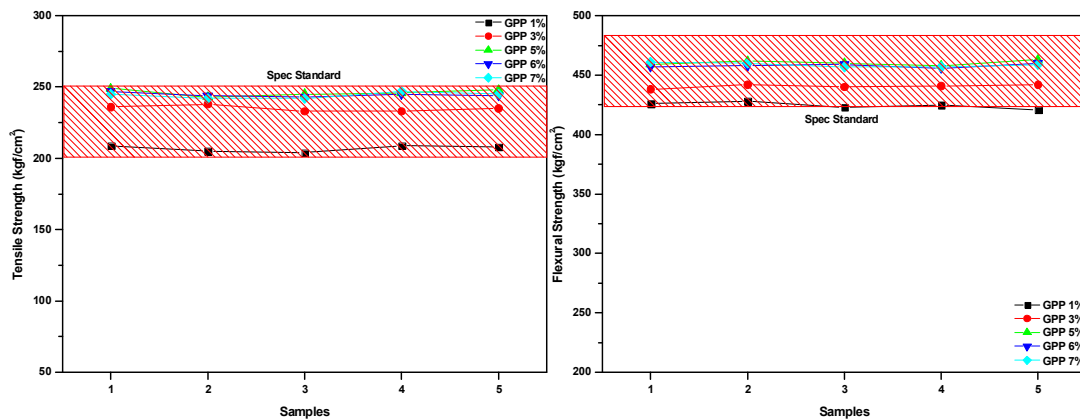


Fig 5. Coupling agent에 따른 기계적 특성

Coupling agent를 통한 Rice Husk 섬유와 계면 결합력의 향상과 더불어 기계적 성능향상을 위하여 GPP를 각각 1%, 3%, 5%, 6%, 7%를 처방하여 기계적 물성을 비교한 결과 5%일 때 가장 우수한 기계적 특성을 확인 하였다.



(사) 대나무섬유의 추가 첨가에 따른 기계적 물성 향상

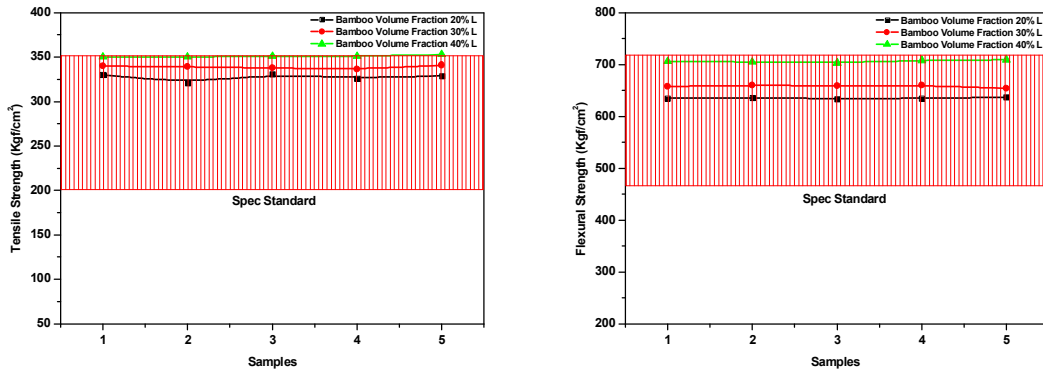


Fig 6. Bamboo 섬유 혼입량에 따른 기계적 특성

Rice Husk 보강 복합재의 기계적 성능 추가 향상을 위하여 Rice Husk 50PHR 중 대나무 섬유의 혼입에 따른 기계적 물성 향상조건을 모색한 결과 Rice Husk 50PHR 중 40%를 첨가하는 조건이 기계적 물성이 가장 우수한 결과를 보임 (경제성 확보용).

(아) 자동차 소재기준 시험 결과

시험 항목	기준 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	결과 (Kgf/cm <sup>2</sup> )
비중 (Specific Gravity)	1.10±0.2	1.12
인장강도 (길이방향, 두께방향)	L: 200 ↑, T: 150 ↑	L: 220 , T: 152
굴곡강도 (길이방향, 두께방향)	L: 430 ↑, T: 330 ↑	L: 461 , T: 340
굴곡탄성율 (길이방향, 두께방향)	L: 30,000 ↑, T: 21,000 ↑	L: 31,000 , T: 22,000
VICAT 연화점	158℃ ↑	161℃
파열강도	15 Kgf/cm <sup>2</sup>	21 Kgf/cm <sup>2</sup>

나. 2차년도 연구개발 결과

(1) 연구수행 내용 및 연구결과 요약

구분 (연도)	세부과제명	세부연구내용	연구범위
2차년도 (2011~2012)	농산바이오매스를 이용- 환경친화적인 녹색복합소재 및 성형기술개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 천연섬유복합재의 재활용- 물성기준에 관련된 문헌조사</li> <li>- Rice Husk(Cellulose)의 열분해 및 가수분해 시 발생하는 Gas성분의 개선을 위한 환경친화적인 흡착조제 및 처리방안관련 문헌 조사</li> <li>- 천연섬유보강복합재의 내환경 조건과 관련한 성능 관련 문헌조사</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 천연섬유복합소재의 재활용 기준 (조건 범위 등)</li> <li>- 천연섬유 복합재의 열분해 시 방출되는 Gas 성분, 제거를 위한 방안 마련</li> <li>- 다양한 환경조건에서의 활용도를 높이기 위한 조성개발과 내환경 시험의 오류를 최소화 할 수 있는 조건 조사</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- 고품분석을 통한 Failure Mode 연구 및 성능 평가 연구 및 Database 확보</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 폐차에서 부품을 수거 하고 고품분석 후 Failure Mode 분석</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- 냄새&amp; 내환경 성능 향상용 배합</li> <li>- 냄새저감용 친환경 흡착조제 및 처리방안 연구</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Trunk Mat. 고품분석을 통한 냄새, HCHO 방출량 토대로 저감 방안 마련</li> <li>- 흡착조제를 이용한 냄새, VOCs 저감효과 개선</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- 최적 배합기술을 토대로 시제품 제작 후 양산금형 대입</li> <li>- 양산성형품의 최적 성형조건 연구</li> <li>- 자동차 양산 금형 대입 후 성형성 확인</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 최적 배합기준의 시제품 제작</li> <li>- 양산용 프레스금형 성형조건 연구</li> <li>- 성형조건의 다양화 연구</li> <li>- 성형성 확인</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- 자동차부품으로의 신뢰성 시험 기준 시험 (내열성 내수성 내습성 하중변화율)</li> <li>- 자동차 규격 시험 (MS-361-13)</li> <li>- 사업화 진행</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 치수변화율 (내열 침지 침지 후 내열)</li> <li>- 두께 변화율 (내열 침지 침지 후 내열)</li> <li>- 공인기관 검증</li> <li>- 사업화 진행</li> </ul>

## (2) 연구 수행 결과

### (가) 고품분석



Fig 7. 고품분석을 위한 Sampling 차량 (충남 천안 폐차장)

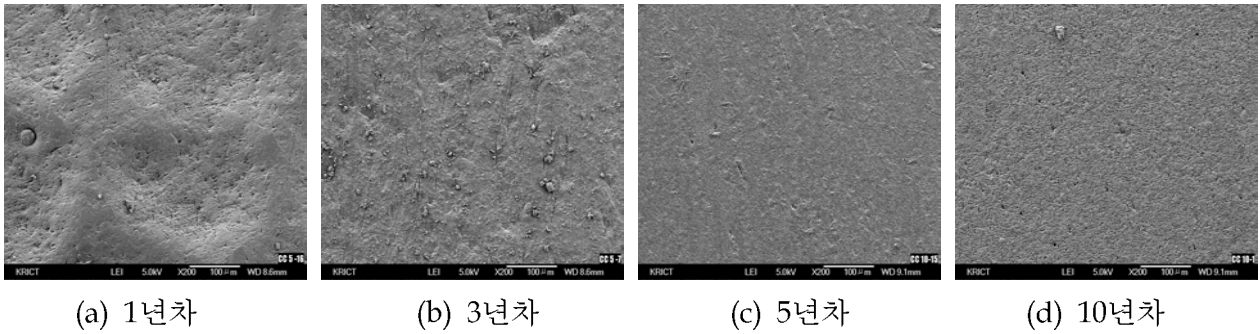


Fig 8. 고품의 중간보드의 형태 분석

개발 Target 부품은 Trunk Mat. 부품으로 차령 1년, 차령 3년, 차령 5년, 차령 10년의 고품을 회수하여 형태분석을 실시한 결과 1, 3년차에서의 표면변화는 없었지만, 5년차의 고품에서부터 Micro-Crack이 발생되면서 사용 연한이 지날수록 Crack이 성장되는 경향을 가지는 특성을 보임.

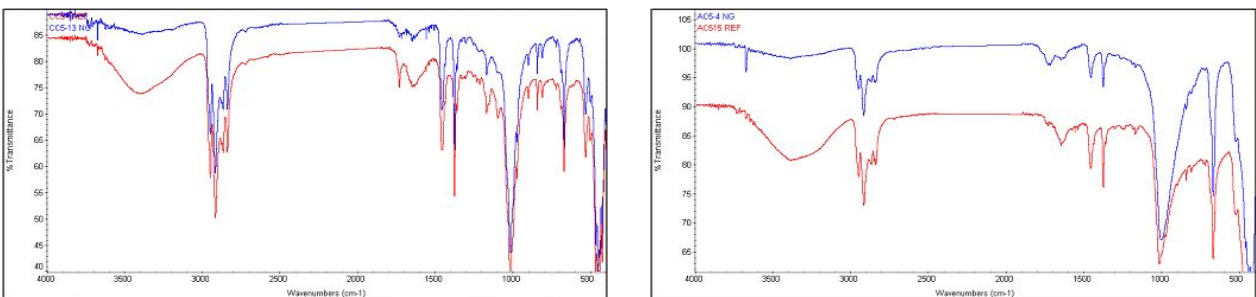


Fig 9. 고품의 화학적 상태분석

1년차의 고품과 5년차, 1년차의 고품과 10년차의 고품의 화학상태분석을 한 결과 C=O 그룹과 -OH 그룹의 분자량의 증가가 두드러지게 나타났으며 PP의 열화에 기인하는 것을 확인하였다.

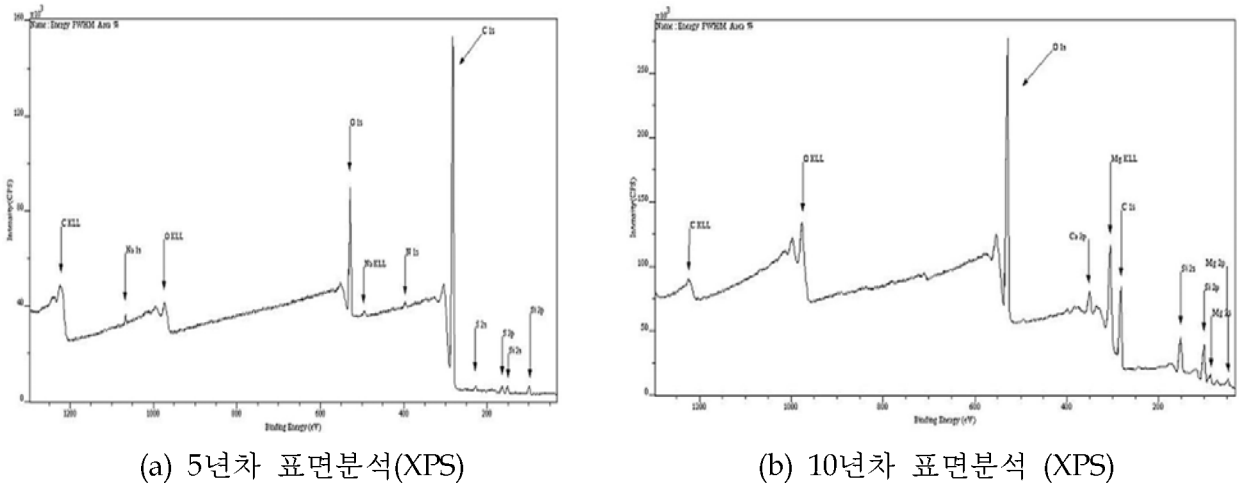


Fig 10. 고품을 통한 표면 성분분석 (XPS)

또한, 고품의 표면의 성분분석을 실시한 결과 탄소와 산소의 함량자체가 초기 상태와 비교했을 때보다 감소된 영향으로 볼 때, 화학상태분석의 결과에 힘을 실어줄 수 있는 경향이라고 판단하였음.

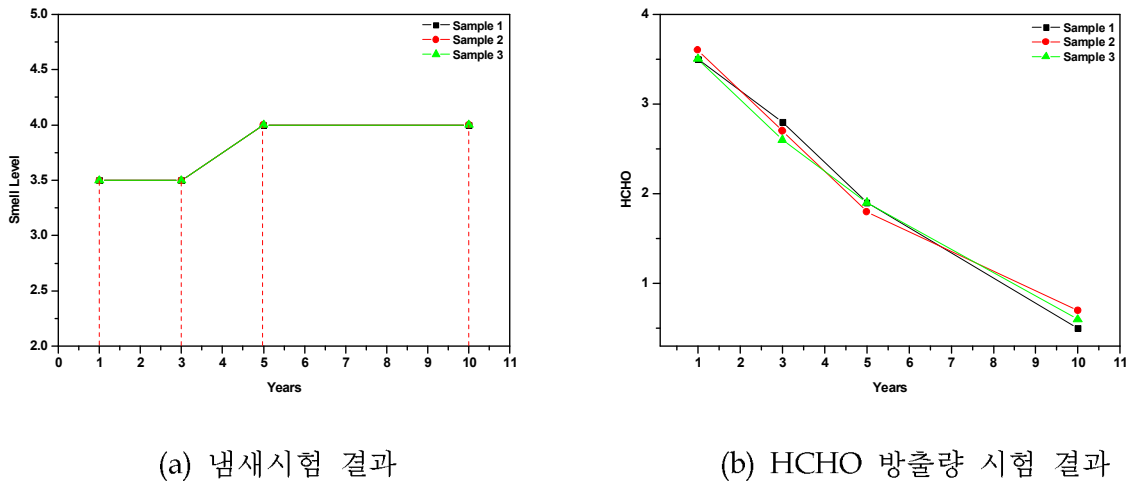


Fig 11. 고품을 통한 냄새평가 시험 및 HCHO 방출량 비교

고품의 냄새평가에서는 차령 5년이 경과되면서부터 가열조건에서 냄새가 감지되는 수준인 4등급수준으로 시험되었고 HCHO 방출량은 오히려 차령이 경과하면서 감소되는 경향을 나타냄.

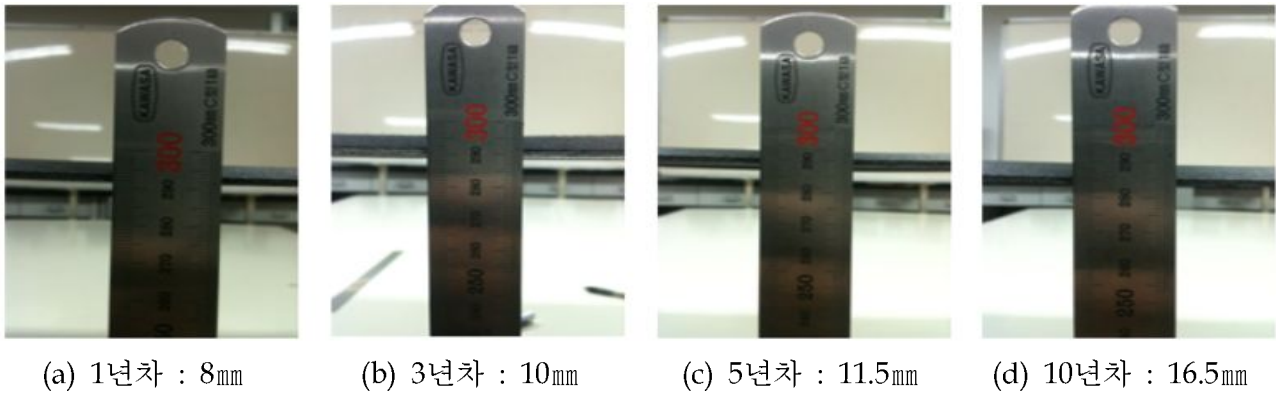


Fig 12. 고품을 통한 하중 변화량

고품의 하중변화량은 3년차까지는 자동차 기준에 준하는 하중변화량을 나타냈지만 5년차부터는 하중 변화가 증가되는 경향과 더불어 10년차에서는 부분에 따라 깨지는 경향도 관찰되었음.

### (3) Trunk Mat. Field Failure Mode Scheme

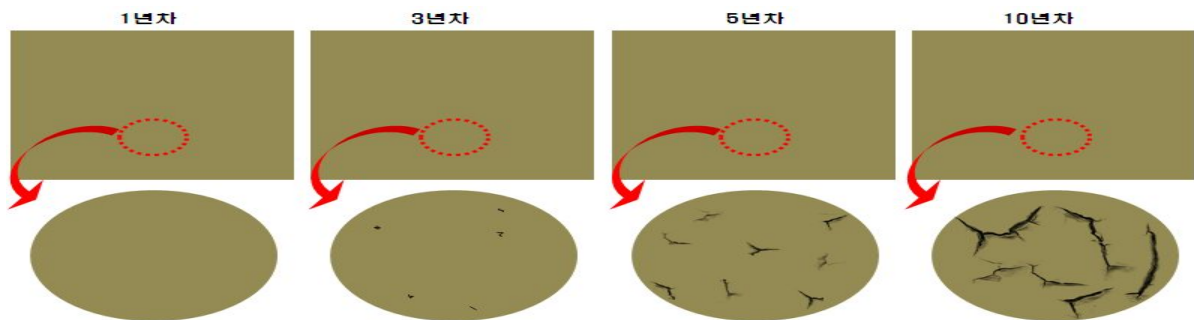


Fig 13. 자동차의 사용 환경에 따른 Failure Mode.

자동차의 Trunk Mat. 부품은 사용 환경에 따라 여러 가지의 고장모드가 다양하지만 실험결과로 고장모드를 요약하자면 내열, 내습, 내한 조건에서 사용연한이 지남에 따라 열화가 발생되면서 미세균열이 생성되면서 점차적으로 균열이 성장되고 본디 가진 성질이 약화되는 Failure Mode로 판단하였음.

### (4) Coupling agent 개발

고품분석결과를 토대로 고강도, 내환경 중 내열, 내한성을 향상하기 위한 Coupling agent를 개발하였다. 1차적으로는 기질고분자에 MAH를 그래프트 시켜 견고한 구조를 만들어주고 계면 결합력을 향상하기 위하여 반응압출을 통한 PP-g-MA를 제조하였으며, 내열성과 내한성 향상을 위하여 EPDM을 PP-g-MA에 10PHR을 컴파운드하여 시제품제작에 사용하였다. 그 결과 Rice Husk 섬유 보강비율 추가 활제를 통해 50PHR까지 첨가하여 기계적 특성을 인장강도  $260\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 굴곡강도  $600\text{Kgf}/\text{cm}^2$  이상 향상 시킬 수 있었다.

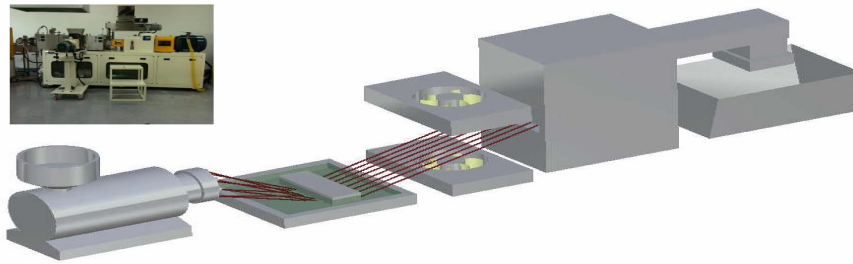


Fig 14. 반응압출을 통한 PP-g-MA 제조

Table 2. 반응 압출 조건

Screw speed (rpm)		Vent Barrel		Residence time (sec)		Barrel temperature (°C)	
100		6		180		160	
Barrel temperature (°C)							
1	2	3	4	5	6	7	die
150	150	150	160	160	160	160	150

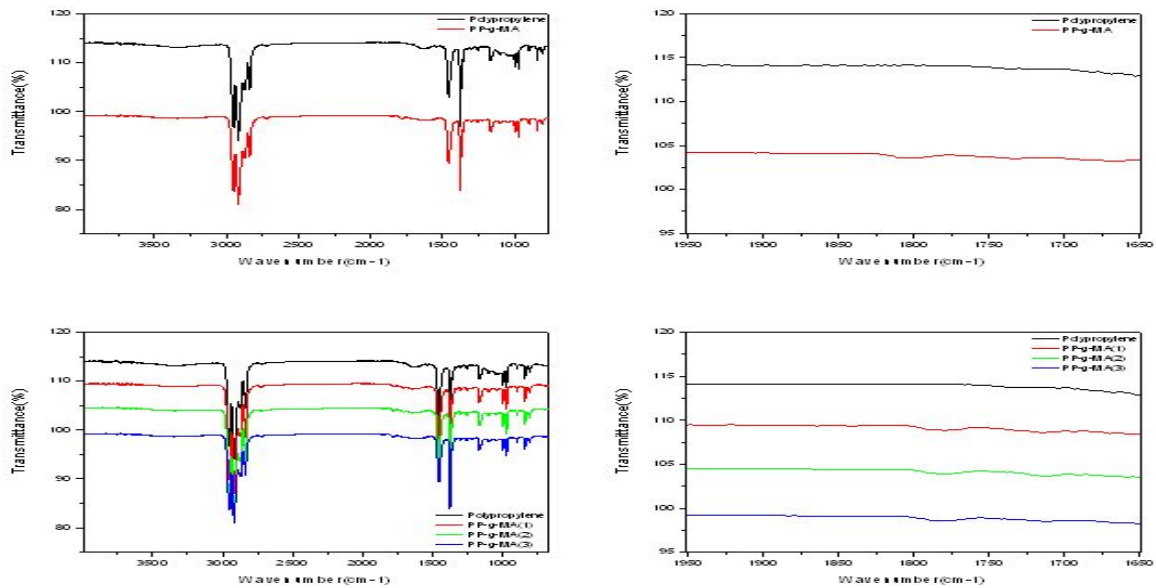


Fig 15. 반응압출을 통한 MAH 그래프트율 비교

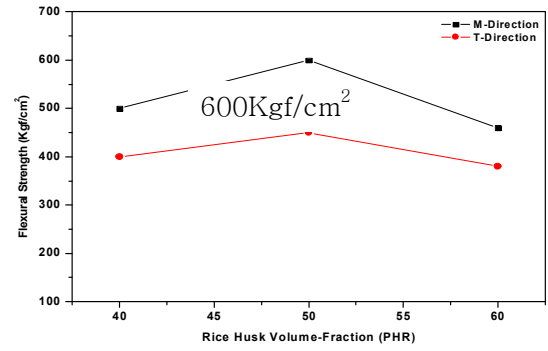
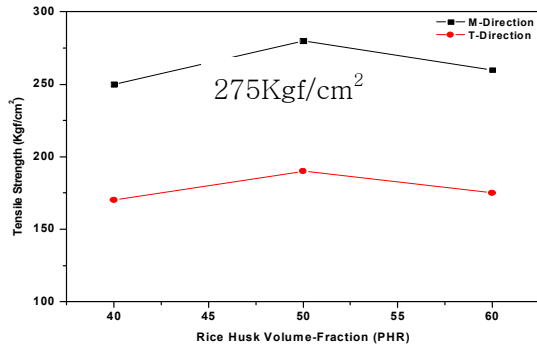
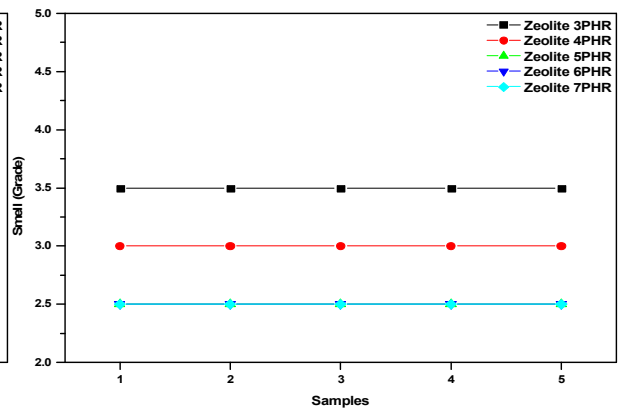
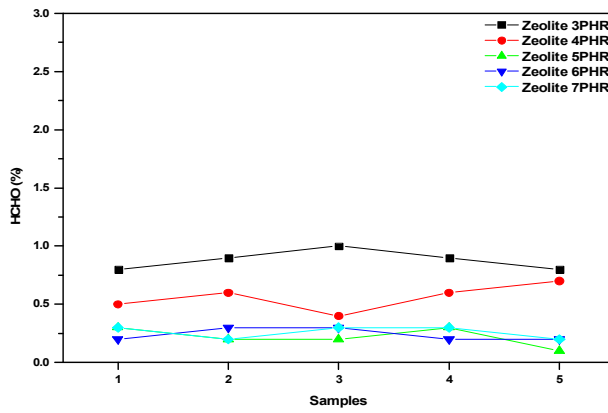


Fig 16. Volume-Fraction에 따른 기계적 물성 비교

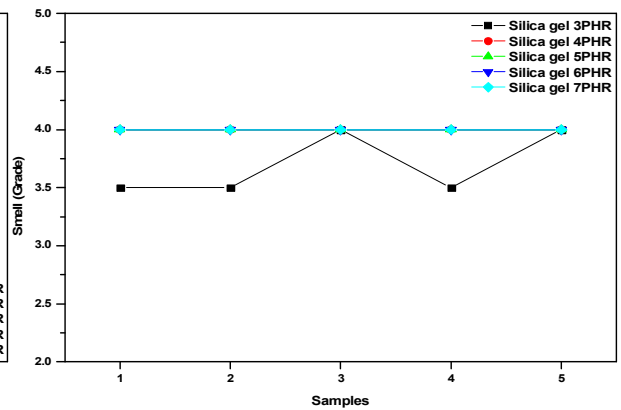
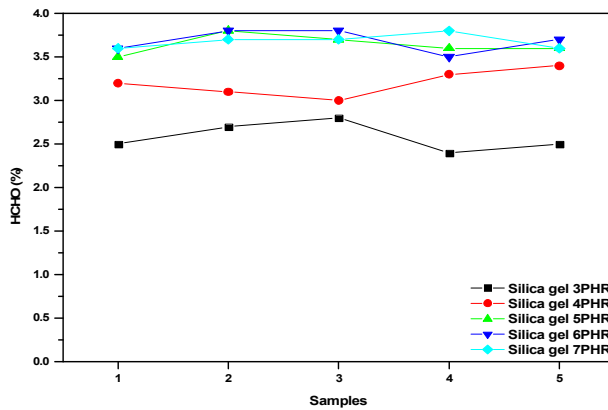
(5) 냄새 및 HCHO 저감 연구



(a) Zeolite 함량에 따른 HCHO 방출량

(b) Zeolite 함량에 따른 냄새 특성

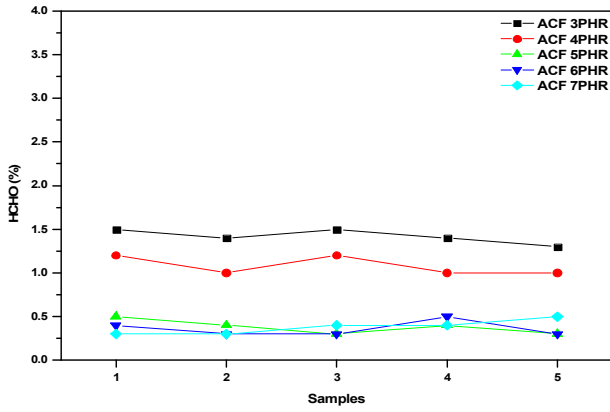
Fig 17. Zeolite 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화



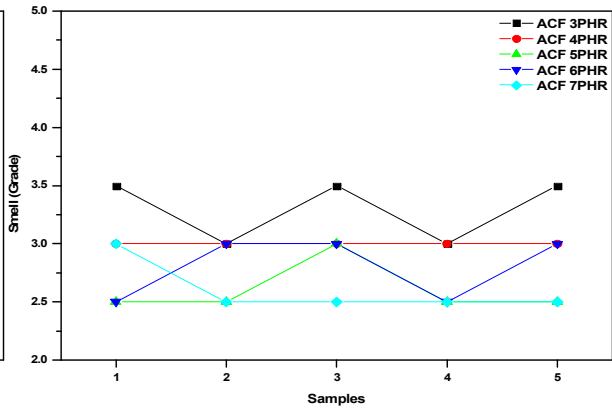
(a) Silica gel 함량에 따른 HCHO 방출량

(b) Silica gel 함량에 따른 냄새 특성

Fig 18. Silica gel 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화



(a) ACF 함량에 따른 HCHO 방출량

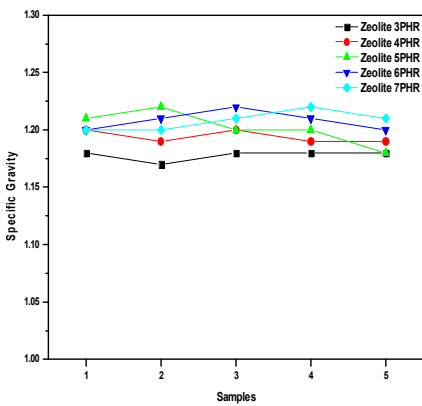


(b) ACF 함량에 따른 냄새 특성

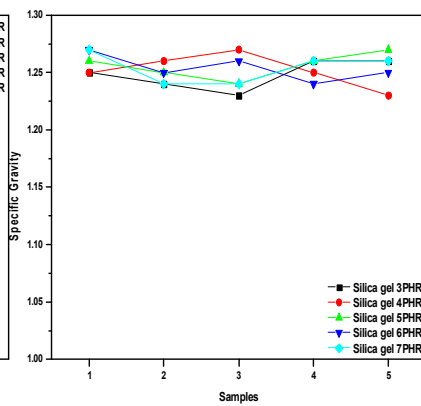
Fig 19. ACF 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화

Table 3. 흡착제에 따른 HCHO 방산량 측정 Test

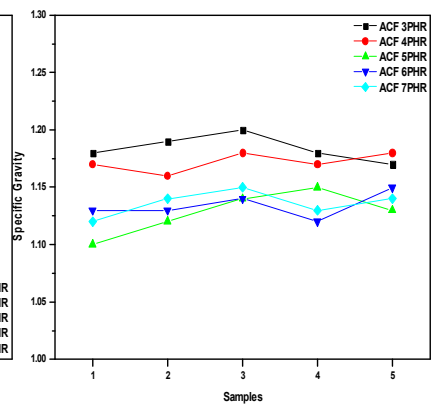
Sample (No.)	HCHO (PPm)		
	ACF	Silica gel	Zeolite
1	0.3	1.2	0.6
2	0.2	1.1	0.5
3	0.3	1.2	0.6
4	0.3	1.2	0.6
5	0.3	1.3	0.6
Ave.	0.3	1.2	0.6



(a) Zeolite



(b) Silica gel



(c) ACF

Fig 20. 흡착조제 첨가량에 따른 비중변화

냄새 및 HCHO 저감을 위하여 흡착조제인 Zeolite, Silica gel, ACF를 3PHR, 4PHR, 5PHR, 6PHR, 7PHR을 처방하여 특성을 확인하였다. 그 결과 Zeolite, ACF 5PHR에서 가장 우수한 냄새



(3등급) 및 HCHO 저감특성(0.5PPm)을 확인하였다. 그러나 Silica gel은 압출온도에 용해되어 흡착능력이 결여된 결과로 보인다. 그 중 Zeolite는 비중변화에서 자동차기준에서 관리하는 비중 기준에 상위하므로 최종적인 냄새 및 HCHO의 저감특성에는 ACF가 가장 우수한 조제로 판단하였음.

**(6) 시제품제작 (양산금형 : Trunk Mat.)**

Trunk Mat.의 부품형태로의 내환경평가를 위하여 표면부직포 600g/m<sup>2</sup>, 개발소재인 Rice Husk 섬유 50PHR, PP-gMA + EPDM(15%) 5PHR, 기질 PP 50PHR, 활제 및 산화방지제를 처방하여 최종 시제품을 제작하였다. 성형금형은 현재 양산중인 G社의 J모델의 금형을 이용하였으며 성형조건은 예열시간은 120초, 가압시간은 60초(냉각시간 포함)로 성형하였다.

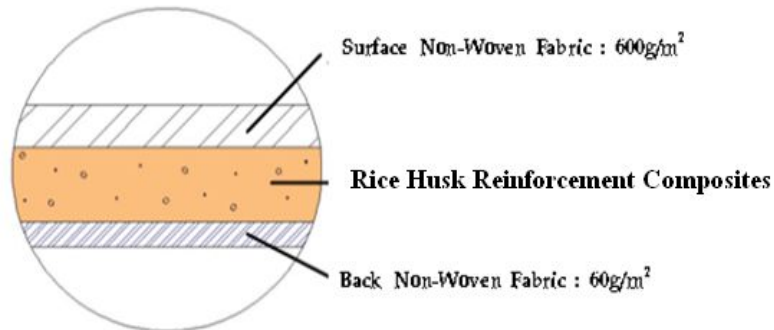


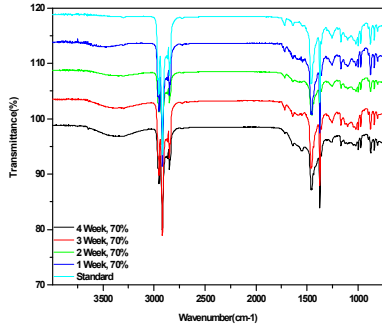
Fig 21. Trunk Mat. 부품개발



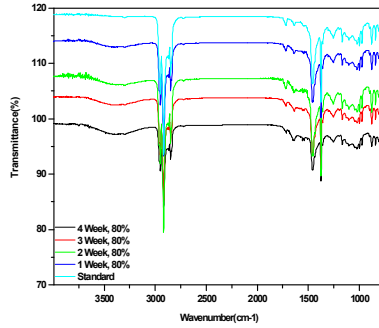
Fig 22. Trunk Mat. 성형 공정

(7) 내환경시험

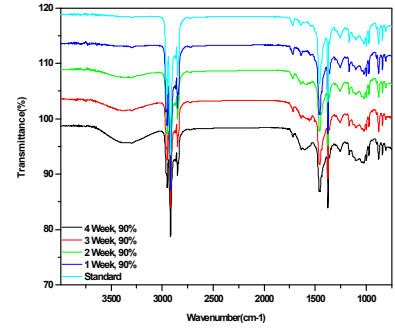
① 내환경조건에 따른 화학상태 분석



(a) 내습성 70%

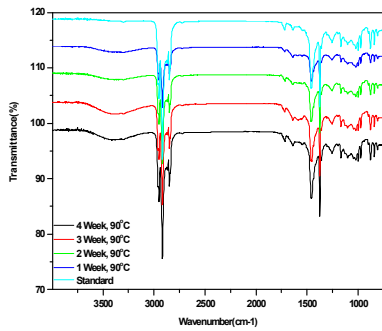


(b) 내습성 80%

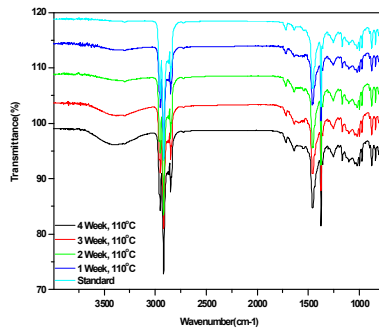


(c) 내습성 90%

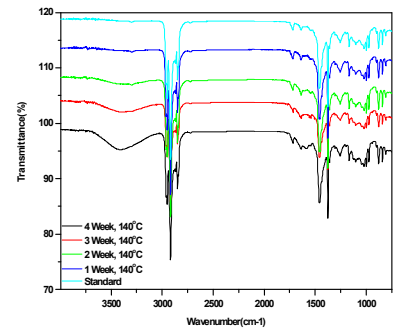
Fig 23. 내습성 시험조건에 따른 화학상태 변화



(a) 내열성 90°C

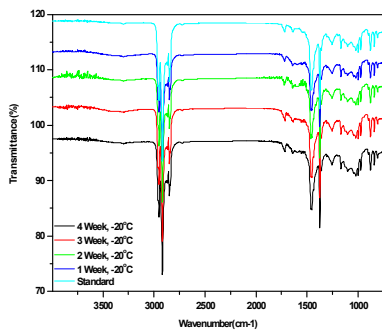


(b) 내열성 110°C

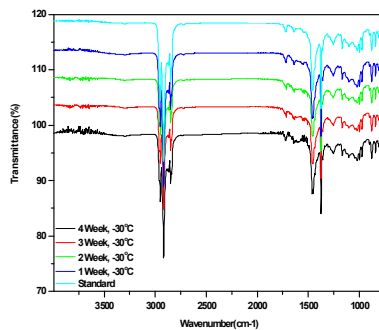


(c) 내열성 140°C

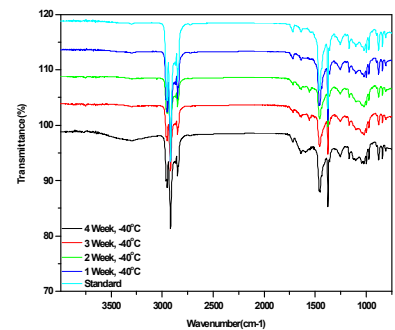
Fig 24. 내열성 시험조건에 따른 화학상태 변화



(a) 내한성 -20°C

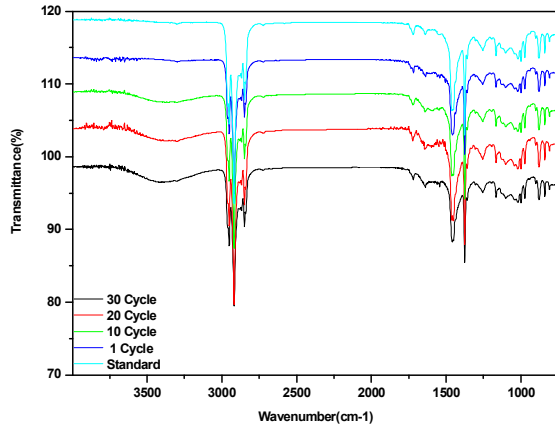


(b) 내한성 -30°C

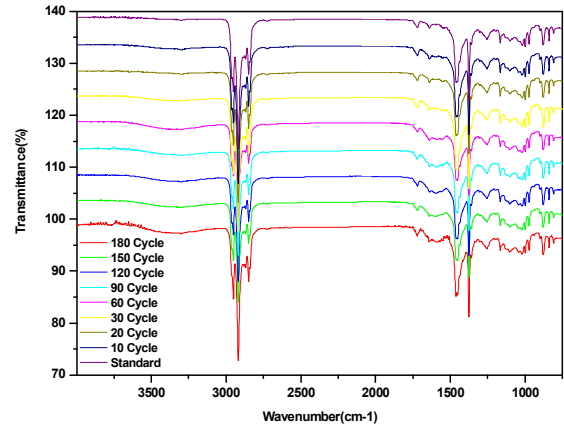


(c) 내한성 -40°C

Fig 25. 내한성 시험조건에 따른 화학상태 변화



(a) 내열사이클 30cycle(110°C, -40°C, 90%)



(b) 열충격 180cycle (-40°C/110°C)

Fig 26. 내열사이클 및 열충격시험 후 화학상태 분석

내열성(90°C, 110°C, 140°C)조건, 내한성(-20°C, -30°C, -40°C)조건, 내습성(70%, 80%, 90%), 내열사이클(110°C/-40°C/90%), 열충격(110°C/-40°C)조건 모두에서 -OH 그룹의 분자량만 미미하게 증가된 경향을 타나내고 있고 별다른 표면의 균열이나 열화의 징후가 발견되지 않았음.

② 내환경 조건에 따른 두께 및 치수변화율

Table 4. 내습성 시험 후 두께, 치수 변화율

Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	0.00	0.00	0.00	1	-0.34	-0.01	-0.01	1	-0.13	-0.02	-0.02
2	0.03	-0.01	0.00	2	0.19	-0.01	-0.01	2	-0.24	-0.01	-0.01
3	0.03	-0.01	-0.01	3	-0.09	-0.01	-0.01	3	0.22	-0.01	-0.01
4	-0.16	-0.02	-0.01	4	-0.27	-0.02	-0.02	4	0.11	-0.01	-0.01
Ave.	-0.03	-0.01	-0.01	Ave.	-0.13	-0.01	-0.01	Ave.	-0.01	-0.01	-0.01

(a) 내습성 70%

(b) 내습성 80%

(c) 내습성 90%

Table 5. 내열성 시험에서의 두께, 치수 변화율

Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	0.05	0.02	0.04	1	0.10	0.02	0.01	1	0.19	0.01	0.01
2	0.10	0.01	0.03	2	0.05	0.02	0.01	2	0.20	0.02	0.02
3	0.15	0.01	0.01	3	0.12	0.01	0.01	3	0.21	0.01	0.01
4	0.17	0.01	0.01	4	0.23	0.01	0.02	4	0.17	0.01	0.02
Ave.	0.12	0.01	0.02	Ave.	0.13	0.02	0.01	Ave.	0.19	0.01	0.02

(a) 내열성 90°C

(b) 내열성 110°C

(c) 내열성 140°C

Table 6. 내한성 시험 후 두께, 치수 변화율

Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	-0.02	0.00	0.00	1	-0.02	0.00	0.00	1	-0.12	-0.01	0.00
2	-0.02	0.00	-0.01	2	-0.03	-0.01	0.00	2	-0.24	-0.01	0.00
3	-0.02	0.01	-0.01	3	-0.12	-0.01	-0.01	3	-0.24	-0.01	0.00
4	-0.03	0.01	0.00	4	-0.20	0.00	-0.01	4	-0.34	-0.02	-0.01
Ave.	-0.02	0.01	-0.01	Ave.	-0.09	-0.01	-0.01	Ave.	-0.24	-0.01	0.00

(a) 내한성 -20°C

(b) 내한성 -30°C

(c) 내한성 -40°C

Table 7. 내열사이클(좌), 열충격시험(우) 두께 및 치수변화율

Cycle	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	-0.02	0.00	0.00
10	-0.06	0.00	0.00
20	-0.10	0.00	0.00
30	-0.22	0.00	0.00
Ave.	-0.10	0.00	0.00

Cycle	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	-0.35	0.01	0.01
10	-0.25	0.02	-0.01
20	-0.19	0.03	-0.06
30	-0.18	0.01	-0.03
60	0.03	0.01	0.03
90	0.15	0.03	0.00
120	0.19	0.00	0.03
150	0.23	0.04	0.00
180	0.33	0.02	0.07
Ave.	0.00	0.02	0.00

### ③ 내환경 조건에 따른 HCHO 방출량

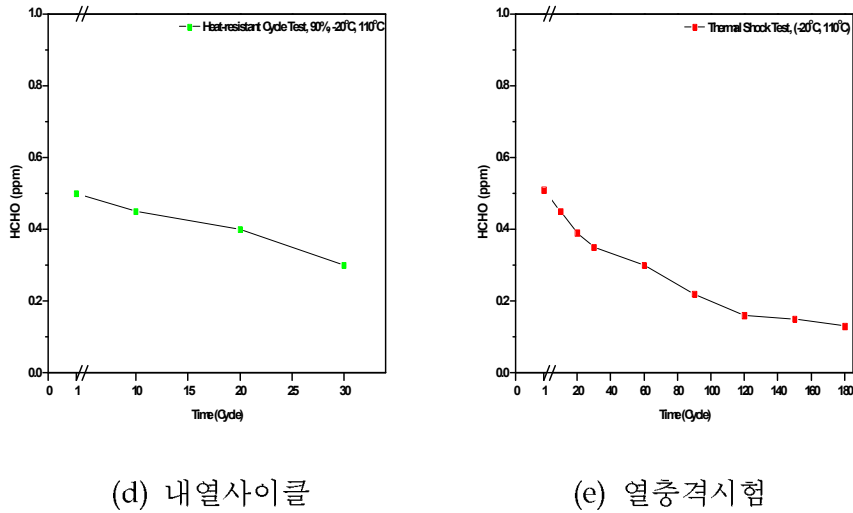
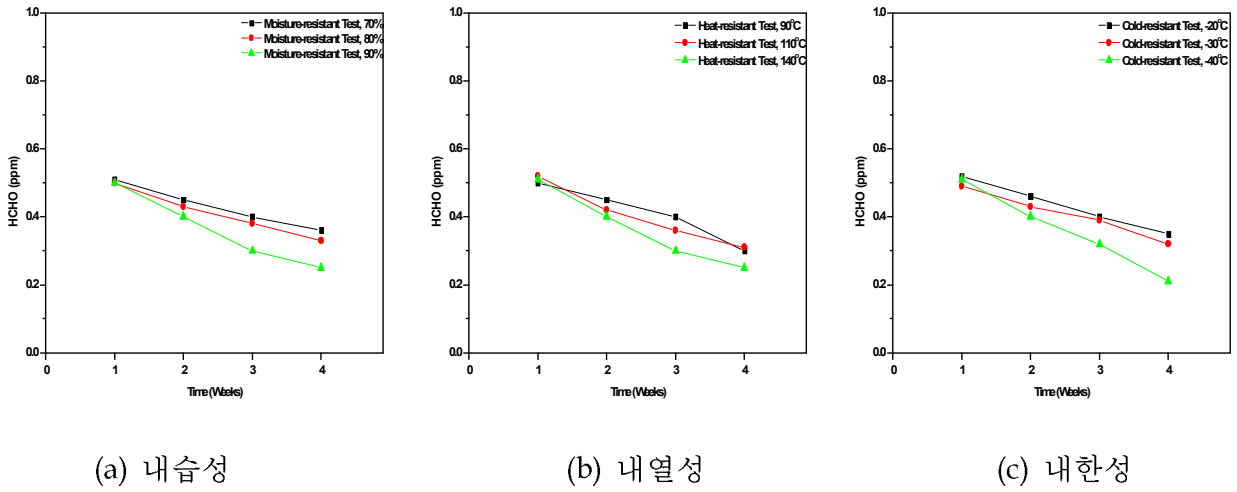


Fig 27. 내환경 시험 조건에 따른 HCHO 방출량 변화

내환경시험 (내열성, 내습성, 내한성, 내열사이클, 열충격시험)에 따른 HCHO 방출량에 대한 결과이다. ACF 5PHR을 이용하여 0.3PPm 이하의 방출량을 확인하였고 시험시간에 따라 HCHO의 방출량은 감소되는 경향을 보임.

Table 8. 내습성 시험 후 HCHO 방출량 Test

Time (Weeks)	HCHO(PPm)		
	70%	80%	90%
1	0.50	0.50	0.50
2	0.45	0.43	0.40
3	0.40	0.38	0.30
4	0.36	0.33	0.23

Table 9. 내열성 시험 후 HCHO 방산량 Test

Time (Weeks)	HCHO(PPm)		
	90℃	110℃	140℃
1	0.50	0.52	0.51
2	0.45	0.42	0.40
3	0.40	0.36	0.30
4	0.30	0.31	0.25

Table 10. 내한성 시험 후 HCHO 방산량 Test

Time (Weeks)	HCHO(PPm)		
	-20℃	-30℃	-40℃
1	0.52	0.49	0.51
2	0.46	0.43	0.40
3	0.40	0.39	0.32
4	0.35	0.32	0.21

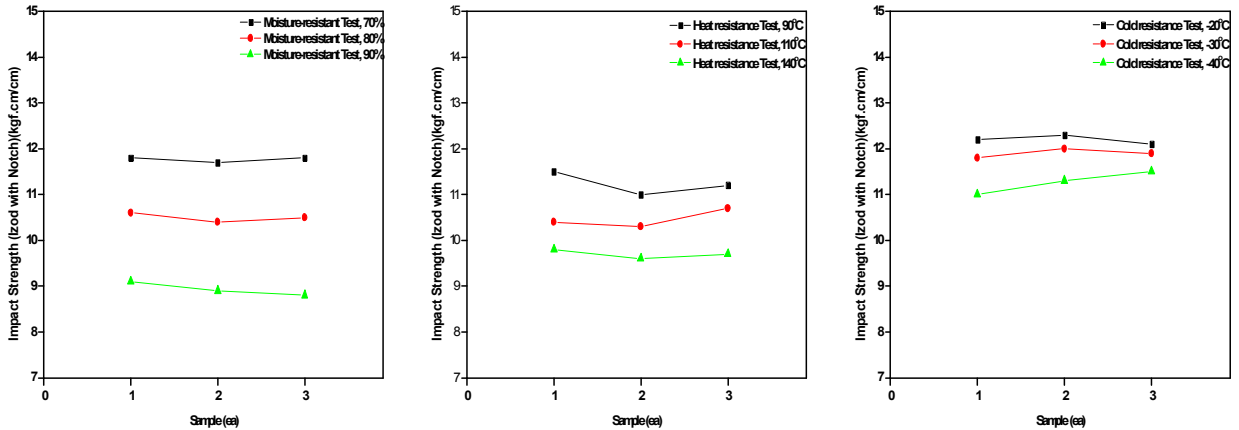
Table 11. 내열사이클성 시험 후 HCHO 방산량 Test

Time (Cycle)	HCHO(PPm)
1	0.50
10	0.45
20	0.40
30	0.30

Table 12. 열충격 시험 후 HCHO 방산량 Test

Time (Cycle)	HCHO(PPm)
1	0.51
10	0.45
20	0.39
30	0.35
60	0.30
90	0.22
120	0.16
150	0.15
180	0.13

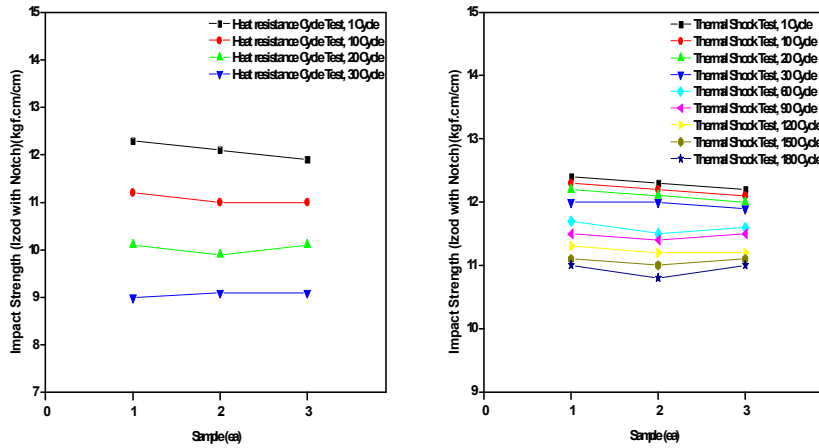
④ 내환경 시험 조건에 따른 충격강도 Test



(a) 내습성

(b) 내열성

(c) 내한성



(d) 내열사이클

(e) 열충격시험

Fig 28. 내환경조건에 따른 충격강도 Test 결과

내환경시험(내열성, 내습성, 내한성, 내열사이클, 열충격시험)에 따른 Trunk Mat. 부품을 시편형태로 재단하여 충격시험을 진행한 결과 점차적으로 충격강도는 감소되는 경향을 나타내주고 있음.

Table 13. 내습성 시험 후 충격강도 Test

Sample (No.)	Impact Strength (kgf·cm/cm)		
	70%	80%	90%
1	11.8	10.6	9.1
2	11.7	10.4	8.9
3	11.8	10.5	8.8
Ave.	11.8	10.5	8.9

Table 14. 내열성 시험 후 충격강도 Test

Sample (No.)	Impact Strength (kgf·cm/cm)		
	90℃	110℃	140℃
1	11.5	10.4	9.8
2	11.0	10.3	9.6
3	11.2	10.7	9.7
Ave.	11.2	10.5	9.7

Table 15. 내한성 시험 후 충격강도 Test

Sample (No.)	Impact Strength (kgf·cm/cm)		
	-20℃	-30℃	-40℃
1	12.2	11.8	11.0
2	12.3	12.0	11.3
3	12.1	11.9	11.5
Ave.	12.2	11.9	11.3

Table 16. 내열사이클성 시험 후 충격강도 Test

Sample (No.)	Impact Strength (kgf·cm/cm)			
	1 Cycle	10 Cycle	20 Cycle	30 Cycle
1	12.3	11.2	10.1	9.0
2	12.1	11.0	9.9	9.1
3	11.9	11.0	10.1	9.1
Ave.	12.1	11.1	10.0	9.1

Table 17. 열충격 시험 후 충격강도 Test

Sample (No.)	Impact Strength (kgf·cm/cm)								
	1Cycle	10Cycle	20Cycle	30Cycle	60Cycle	90Cycle	120Cycle	150Cycle	180Cycle
1	12.3	12.2	12.0	12.0	11.7	11.5	11.3	11.1	11.0
2	12.3	12.2	12.2	12.0	11.5	11.4	11.2	11.0	10.8
3	12.2	12.1	12.1	11.9	11.6	11.5	11.2	11.1	11.0
Ave.	12.3	12.2	12.1	12.0	11.6	11.5	11.2	11.1	10.9



⑤ 내환경시험 후 파열강도

Table 18. 내습성 시험 후 파열강도 Test

Sample (No.)	Bursting Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )		
	70%	80%	90%
1	11.8	10.6	9.1
2	11.7	10.4	8.9
3	11.8	10.5	8.8
Ave.	11.8	10.5	8.9

Table 19. 내열성 시험 후 파열강도 Test

Sample (No.)	Bursting Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )		
	90℃	110℃	140℃
1	11.5	10.4	9.8
2	11.0	10.3	9.6
3	11.2	10.7	9.7
Ave.	11.2	10.5	9.7

Table 20. 내한성 시험 후 파열강도 Test

Sample (No.)	Bursting Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )		
	-20℃	-30℃	-40℃
1	12.2	11.8	11.0
2	12.3	12.0	11.3
3	12.1	11.9	11.5
Ave.	12.2	11.9	11.3

Table 21. 내열사이클성 시험 후 파열강도 Test

Sample (No.)	Bursting Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )			
	1 Cycle	10 Cycle	20 Cycle	30 Cycle
1	12.3	11.2	10.1	9.0
2	12.1	11.0	9.9	9.1
3	11.9	11.0	10.1	9.1
Ave.	12.1	11.1	10.0	9.1

Table 22. 열충격 시험 후 파열강도 Test

Sample (No.)	Bursting Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )								
	1Cycle	10Cycle	20Cycle	30Cycle	60Cycle	90Cycle	120Cycle	150Cycle	180Cycle
1	12.3	12.2	12.0	12.0	11.7	11.5	11.3	11.1	11.0
2	12.3	12.2	12.2	12.0	11.5	11.4	11.2	11.0	10.8
3	12.2	12.1	12.1	11.9	11.6	11.5	11.2	11.1	11.0
Ave.	12.3	12.2	12.1	12.0	11.6	11.5	11.2	11.1	10.9

내환경시험 조건과 시험 시간에 따른 파열강도는 시험시간과 조건이 가혹해지면 가혹할수록 미미하게 감소되는 경향을 보이거나 초기 값 대비 많은 변화를 보이지 않는 특성의 조성을 확인하였다.

⑥ 내환경시험 후 하중변화량

Table 23. 내습성 시험 후 하중변화량 Test

Time (Weeks)	Ratio of Change (mm)		
	70%	80%	90%
Standard	6.3	6.7	7.0
1	6.9	7.2	7.6
2	7.4	7.9	8.3
3	7.8	8.5	9.2
4	8.2	9.0	10.3

Table 24. 내열성 시험 후 하중변화량 Test

Time (Weeks)	Ratio of Change (mm)		
	90℃	110℃	140℃
Standard	6.2	6.1	6.6
1	6.5	6.9	7.3
2	6.6	7.3	7.9
3	7.0	7.6	8.5
4	7.3	8.1	9.6

Table 25. 내한성 시험 후 하중변화량 Test

Time (Weeks)	Ratio of Change (mm)		
	-20℃	-30℃	-40℃
Standard	6.2	6.1	6.4
1	6.3	6.3	6.9
2	6.5	6.4	7.4
3	6.7	6.9	8.1
4	6.8	7.4	8.7

Table 26. 내열사이클성 시험 후 하중변화량 Test

Time (Cycle)	Ratio of Change (mm)
Standard	6.5
1	7.1
10	7.7
20	8.1
30	8.7

Table 27. 열충격 시험 후 하중변화량 Test

Time (Cycle)	Ratio of Change (mm)
Standard	6.4
1	6.6
10	7.0
20	7.5
30	8.1
60	8.5
90	8.9
120	9.0
150	9.2
180	9.3

⑦ 열간신율

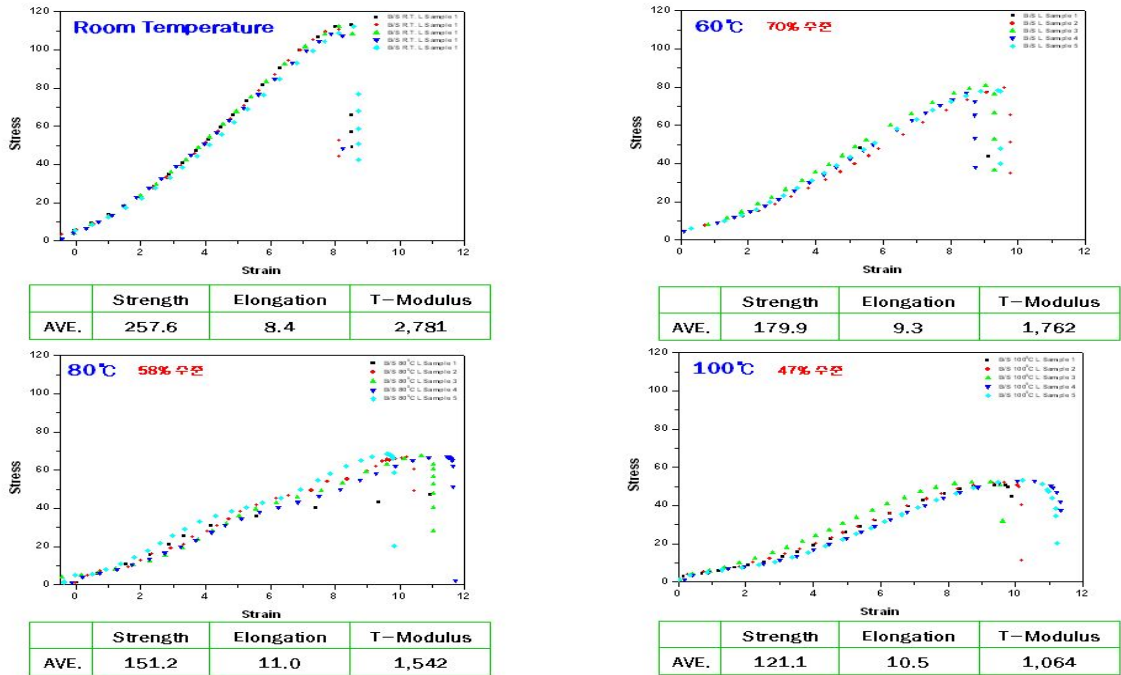


Fig 29. 조건에 따른 열간신율 결과 (L방향)

열간신율은 열간 가공 후 신율을 감소시키는 정도를 파악하는 수치이며, 항복점과 파단점에서 재료가 늘어난 정도를 측정하는 실험이다. 열간신율 결과에서 보여지 듯 최종 배합 기준품에서 L방향 및 T방향 모두 우수한 열간신율이 확인됨에 따라 열간성형 시 우수한 성형특성이 구현됨을 확인 하였다.

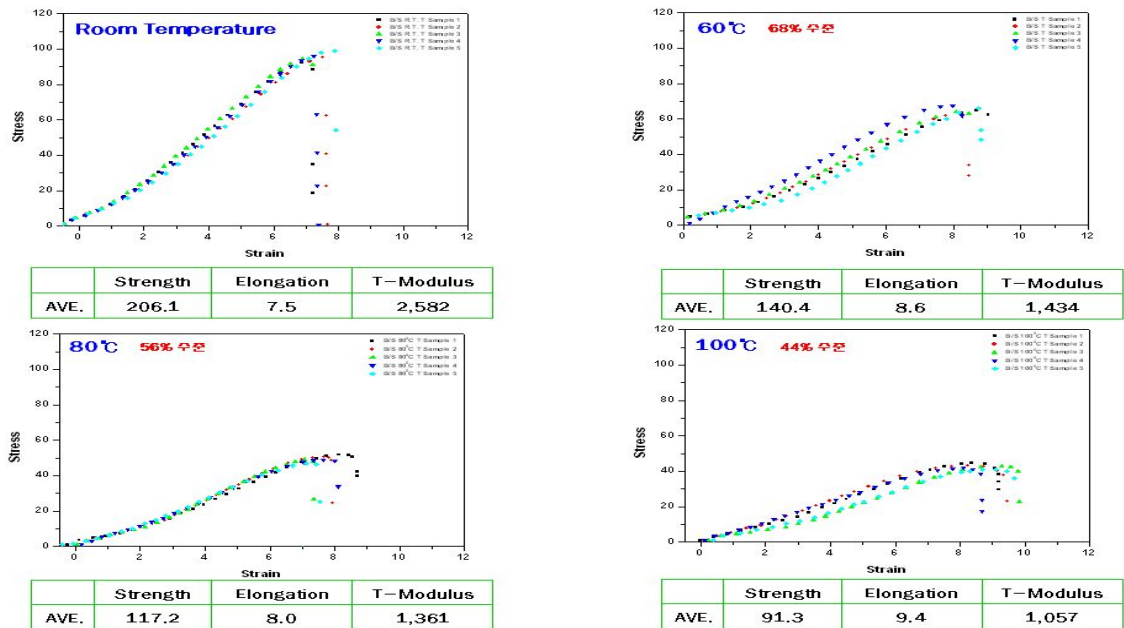


Fig 30. 조건에 따른 열간신율 결과 (T방향)

### (3) 결론

Rice Husk 보강 복합재 조성을 통한 Trunk Mat. 부품의 시편형태에서 내환경시험은 내열(90℃, 100℃, 110℃)시험, 내한(-20℃, -30℃, -40℃)시험, 내습(70%, 80%, 90%)시험, 열충격(180 cycle, 110℃/-40℃), 내열사이클(30cycle, 110℃/-40℃,/90%)로 시험하고 두께 및 치수변화율과 화학상태분석, 표면분석을 실시하여 자동차 Trunk Mat. 부품으로의 내구성능을 확인 하였다. 그 결과 내열, 내한, 내습, 열충격, 내열사이클 시험 후 두께 및 치수변화율의 변화는 미미하였고 표면 상태변화도 미미하였다. 그러나 화학적 상태분석 결과 1650cm<sup>-1</sup> ~ 1750cm<sup>-1</sup>의 C=O 그룹의 잔존과 3200cm<sup>-1</sup>~3400cm<sup>-1</sup>의 -OH 그룹의 분자량의 소폭 증가가 발견되었다. 그러나 열간신을 평가 후 기계적 물성수준이 확보됨에 따라 필드의 Trunk Mat. 보다 월등한 수준의 내구성능을 확인 하였다. 결과적으로 Rice Husk 보강복합재의 최종 배합기준을 섬유 Particle Size는 198 $\mu$ m, 보강 비율은 50PHR, Coupling Agent 5PHR, 산화방지제, 활제 등의 배합을 통해 최적 배합기준을 확보하였고 고품분석을 통해 필드제품의 문제점을 개선하고 내구성 향상조건을 통해 Trunk Mat. 부품을 PP+Rice Husk 보강 복합재로 자동차 내장 부품 개발을 100% 완료하였다.

Table 28. 1,2차년도 정량적 목표 및 실적(Trunk Mat. 부품 자동차 기준)

평가항목	단위	비중 (%)	연구개발진 국내수준	1차년도		2차년도	
				목표	실적	목표	실적
1. 인장강도	kgf/cm <sup>2</sup>	20	L: 200 T: 150	L: 200 T: 150	L : 259 T : 202	L : 300 T : 200	L : 307 T : 201
2. 굴곡강도	kgf/cm <sup>2</sup>	20	L: 430 T: 330	L: 430 T: 330	L : 496 T : 381	L : 650 T : 500	L : 680 T : 501
3. 굴곡탄성율	kgf/cm <sup>2</sup>	20	L: 30,000 T: 21,000	L: 30,000 T: 21,000	L : 36,520 T : 28,627	L : 40,000 T : 30,000	L : 40,821 T : 32,259
4. VICAT	℃	5	158 ↑	158 ↑	164	158 ↑	164
5. 수분흡수율	%	5	2 ↓	2 ↓	0.3	2 ↓	0.3
6. 파열강도	kgf/cm <sup>2</sup>	10	1.5t : 15 ↑	1.5t : 15 ↑	1.5t : 15	1.5t : 20 ↑	1.5t : 21
7. 연소성	mm/min	10	80 ↓	80 ↓	56	60 ↓	33
8. 냄새	급	10	3 ↑	3 ↑	3	3 ↑	3

## 나. 성형기술

### (1) 오븐프레스성형

판상의 형태를 통해 오븐을 통과시켜 원하는 형태로 형상을 찍어내는 공법으로, 부품 설계 시 고려사항은 하중 변형량과 시험조건, 요구조건, 동시 접착 가능성을 고려하여야 하며, 하중 변형량을 최소화하기 위하여 요철형상 추가, 성형성 확보를 위한 Flange, Radius, 성형 깊이, 각도, 금형수축율, 내열 및 내산조건, 습도조건, 하중조건 등이 성립이 되어야 한다. 이러한 부품설계 시 고려사항을 고려 한 후 오븐의 분위기 온도를 350℃로 설정하고 Heating 시간을 68초로 하여 100Kgf의 압력으로 성형하여 최종 시제품 및 실용화 가능한 제품을 개발하였다.

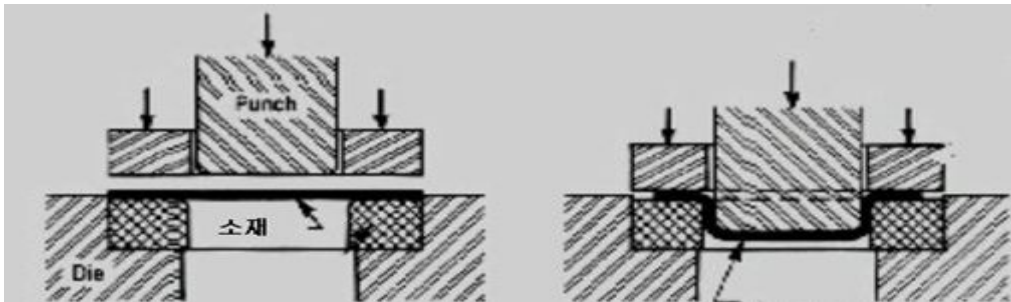


Fig 31. 프레스 성형의 일반적 방법



Fig 32. 오븐프레스 공정을 통한 개발제품 (시제품)

### (2) 중공성형(Air-Blow) 성형

중공성형은 Air-Blow 성형이라고도 불리며 Sheet와 Sheet 사이에 성형과 동시에 압축공기를 주입하여 공기압에 의한 보강 형상을 성형하는 공법이다. 장점으로는 강성의 획기적 증대와 경량화, 원가 절감이 가능한 공법이다. 적용분야로는 Door Trim, Trunk Mat., Covering Shelf, Head Liner 등 자동차 부품소재의 성형공법으로 부품을 제작하였다. 소재의 구조는 Fig 33과 같이 설계하였다.

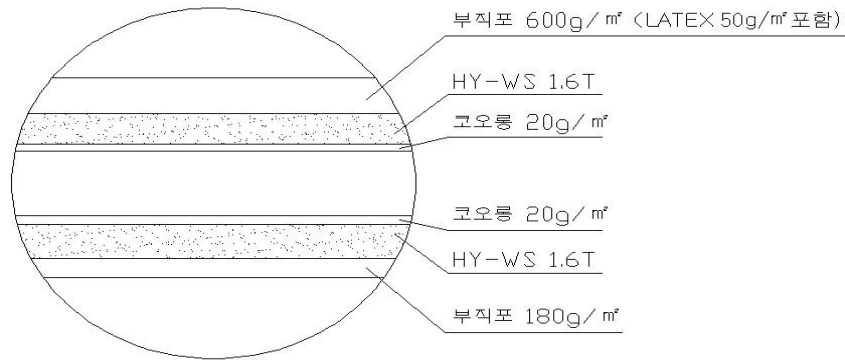


Fig 33. Trunk Mat. 소재의 구조

또한 성형공정은 오븐프레스 공정과 유사하게 열처리 소재를 금형에 안착 및 Suction 후 상부 예열소재 고정 후 프레스싱 하여 제품을 제조하였다.

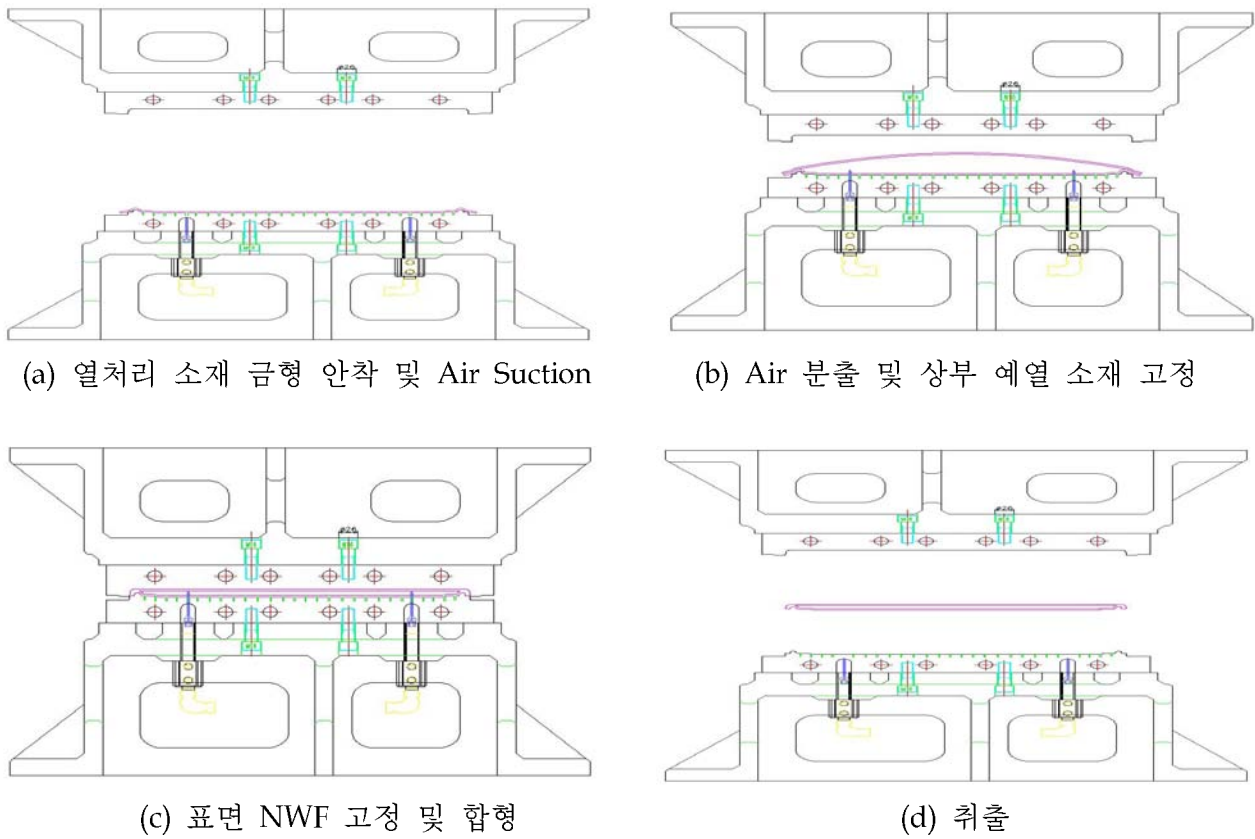


Fig 34. 중공성형 공정 개략도



Fig 35. 중공성형을 통한 Trunk Mat. 개발 부품(시제품)

중공성형 시에도 금형설계 시 고려되어야 하는 사항은 오븐프레스 공법과 마찬가지로 Forming Angle, Forming Deep, Forming Radius 등과 유사하게 외관 디자인에 고려되어야 하며, 특히 Flange 및 후 변형 방지를 위한 성형 방법이 수반 되어야 한다. 또한 Air Hole을 통해 기타 부착되는 부품의 마감 처리가 용이 하도록 설계 되어야 한다. 마지막으로 강성보강의 효과를 고려하여야 한다. 이는 상부와 하부의 Sheet와 Sheet의 접합 Point 및 면적 적정배치를 말한다. 이의 보강부위 적정 상부 및 하부의 간격은 20~50mm가 적당하며 성형되는 소재의 두께는 2.0~2.5t 가 적정함을 확인하였다.



## V. 연구성과 및 성과활용 계획

- 개발된 기술로 자동차 부품 중 Trunk Mat. 부품 및 용도 전개를 위한 방안 확보
- 농산 부존자원인 왕겨의 수요 창출 및 복합재료화를 통한 고부가가치 산업으로의 육성
- 논문 등을 통해 자동차 부품소재의 연구방향을 제시
- 전략적인 자동차 부품 전시회를 통해 다양한 디자인과 공법을 습득
- 기타 농산 부존자원의 활용을 위한 Database 마련
- 다른 종류의 농산 부존자원을 통한 추가 개발을 시도 중에 있음.

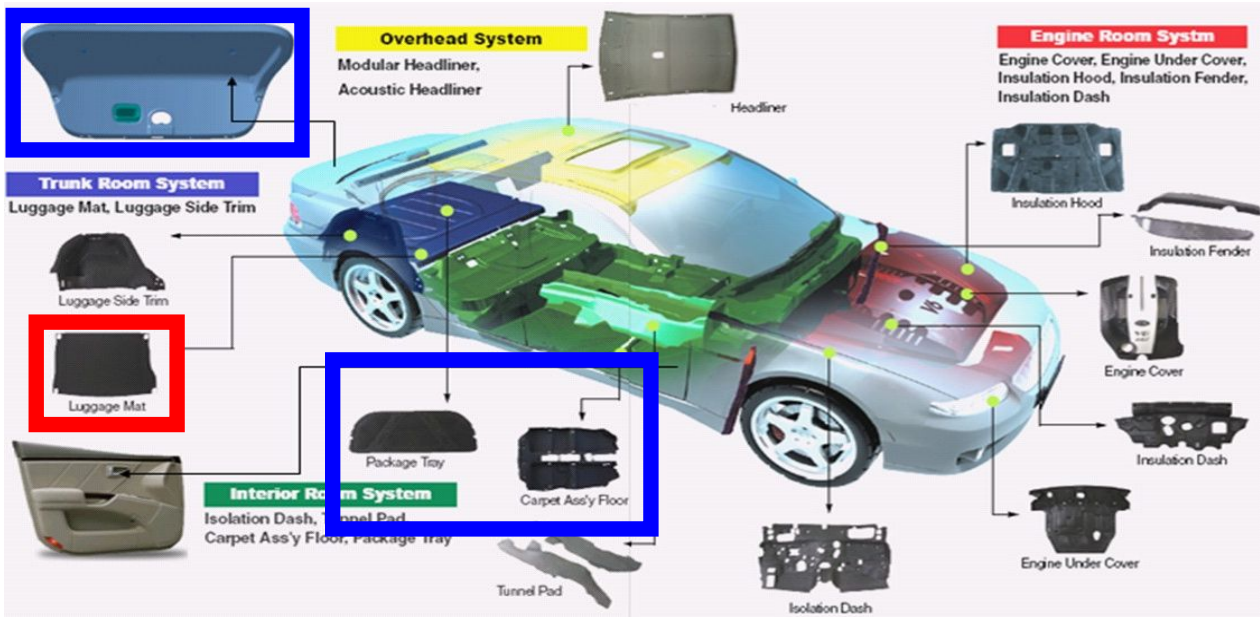


Fig 36. 용도 전개를 위한 자동차 Road Map

## SUMMARY

### (영문 요약문)

Rice Husk is the outer shell of rice. Use the material is usually utilized as boiler fuel or fertilizer. A lot of researches are proceeded in simple composite material research. But, have mechanical special quality of Rice Husk fiber, contraction etc. a lot of controversial points. Rice Husk Fiber is Resource Conservation and prevent the depletion of resources in domestic overseas, and recognized as a very important topic for the efficiency of the national economy. Domestic characteristics of synthetic fibers is an excellent use of the BIOMASS poorly. Has taken steps to establish the specific alternatives for resource recycling as a response to environmental regulations. Abroad is very important for the preservation of the natural environment and prevent the depletion of resources, national competitiveness and efficiency, subject to international collaborative research is in active sleep. In this study, PP + Rice Husk Fiber composites for automotive interior parts, has focused on developing. Target development of parts for automobiles was set to Trunk Mat. In the first year of study characteristics, such as the Rice Husk Reinforcement composites of mechanical, thermal, chemical, composition studies based foundation formulated criteria for the study was in progress. Rice husk fiber size, volume-fraction, interface bonding improvement in the major research focus has been studied. The wave and Rice husk particle size were confirmed by superior mechanical property in  $198\mu\text{m}$ , volume-fraction 40%. Rice husk fiber and PP interface bonding Improvement surface reforming conditions through the improvement of the mechanical property search. As a result, NaOH 1n% concentration, 30 minutes reforming rice husk was the most excellent mechanical property. Reforming occurs after chemical waste generation eco-friendly has not had an impact. In addition, in order to improve the interface bonding characteristics PP-g-most excellent mechanical property, according to the volume-fraction of MA were compared 5PHR results showed. However PP-g-MA use to improve the mechanical properties of bamboo fiber for expensive because the price in the direction of conversion. As a result, the excellent characteristics were retained. Will have problems with a mixture of 40% bamboo fiber, however, that a decrease in the use of rice husk fiber. However, was prepared by considering the eco-friendly performance, mechanical property, thermal property, all showed excellent properties. In addition, the extra press moulding prototype. Search the molding conditions. The different PP resin and wetting of the fibers between each other as the problem size varies and is expected shrinkage, deformation of the large deviation results. In the second year of study the existing Trunk Mat. Field failure parts in order to identify the parts of the problem, respectively, were collected 1, 3, 5, and 10-year product. Were affected by oxidation or degradation of analyzing field failure parts of each trunk mat. As a result, the field failure parts trunk mat micro-crack was discovered in a five-year veteran, was a 10-year field failure parts trunk mat in the form of micro-crack propagation analysis. In additions, Composition analysis, carbon ratio, and tended to decrease Oxidation ratio. Showed a 5-year period using load-deformation transfer standards required for car deformation over 10mm from the field failure parts trunk mat. Smell test results tends to be reduced, depending on the time of use.

HCHO emissions result also shows a tendency to decrease with longer use time. As a result, the field failure parts analysis results of crack growth tends to be detected and at the same time, the degradation behavior showed a tendency to decrease the load rate of change. In the second year of research by considering the environment used cars and focused to strengthen hardy improve heat resistance. Based on the combination of several criteria in order to improve the heat resistance, cold resistance, EPDM were used. Than conventional rice husk fiber coupling agent also develop, manufacture and 50PHR increased to establish a baseline of the final formulation. As a result, with the excellent mechanical property and improve the impact strength, load variation. For the reduction of odor and VOCs were tested by using a zeolite, silicagel, ACF. As a result, the excellent use of the ACF were able to confirm the property. Products from the trunk mat press moulding mold was fabricated on the basis of the final formulation based And environmental tests were conducted. Test items as heat resistance, cold resistance, humidity-resistant, heat-resistant cycle, thermal shock. Test conditions, the thermal resistance 90°C, 110°C, 140°C, humidity-resistant, 70%, 80%, 90%, hardy -20°C, -30°C, -40°C, thermal cycle 110°C / -40°C / 90% thermalshock 110°C / -40°C. Environmental testing after the change in surface chemical state changes, changes in dimension, thickness variations, HCHO emissions changes, Izod impact test, load changes were tested according to the test conditions. 4 weeks of the test results, in all conditions was confirmed that the performance over standard car. Press molding technology to ensure product was produced through vertical molding and blow molding (our patent). Molding conditions, conditions of falling temperature conditions than the previous development was completed at 250°C for final trunk mat parts. In addition, through the verification of the accredited laboratory of quantitative criteria were satisfied. And 2-3% of the business of the applicant organization, based on the results of this study were successful in the practical use and can contribute to the improvement of the revenue.

# CONTENTS

- Chapter 1 Overview of research and development project
  - Section 1 The purpose of research and development and Necessity
  
- Chapter 2 Domestic and foreign technical development present condition
  - Section 1 Trend of vehicle's polymeric material
  - Section 2 Trend of domestic and foreign natural fiber reinforcement composites
  
- Chapter 3 Research and development content and result
  - Section 1 Reference search for Rice husk reinforcement composite research
  - Section 2 Analysis of Rice husk
  - Section 3 Research of technical mixing for Rice Husk reinforcement composite
  - Section 4 Analysis of test for vehicle specification
  - Section 5 Extra forming technology
  - Section 6 Final conclusion of 1st year's research
  - Section 7 Reference consideration for smell and VOCs reduction, improvement condition of durability(2nd year)
  - Section 8 Failure Scheme for analysis of old parts and Trunk Mat.'s parts
  - Section 9 Through optimal formulation based prototyping and Environmental Assessment
  - Section 10 Forming technology of mass production
  
- Chapter 4 The contribution of goal achievement and related fields,
  - Section 1 The research objectives according to achievements by year
  - Section 2 Technical development contribution of vehicle's parts and materials
  
- Chapter 5 R&D performance and performance utilizing plans
  - Section 1 Commercialization and industrialization plans
  - Section 2 Securing Seismic of intellectual pro-perty right
  
- Chapter 6 Overseas Science and Technology information collected in R&D period
  - Section 1 Information of overseas R&D for biocomposites
  
- Chapter 7 References

# 목 차

## 제 1 장 연구개발과제의 개요

### 1절 연구 개발의 목적과 필요성

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 1절 자동차 고분자 재료 동향

### 2절 국내외 천연섬유 강화 복합재료 동향

## 제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

### 1절 Rice Husk 보강 복합재의 연구 방향 설정을 위한 연구문헌 조사

### 2절 Rice Husk 분석

### 3절 Rice Husk 섬유보강 복합재 배합기술 연구

### 4절 자동차 기준 자체 분석 시험

### 5절 간이성형기술

### 6절 1차년도 연구내용 최종 결론

### 7절 냄새 및 VOCs 저감, 내구성 향상조건을 위한 연구문헌 고찰 (2차년도)

### 8절 고품분석 및 Trunk Mat. 부품의 Failure Scheme

### 9절 최적 배합기준을 통한 시제품 제작 및 내환경 평가

### 10절 양산성형기술

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 1절 연도별 연구목표에 따른 달성도

### 2절 자동차 부품소재분야의 기술발전 기여도

## 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

### 1절 실용화 및 산업화 계획

### 2절 지식재산권 확보 현황

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

### 1절 바이오복합재료 해외 연구개발 정보

## 제 7 장 참고문헌

## 그림 목차

Fig 1. 왕겨의 열분해 곡선.....	4
Fig 2. Rice Husk 섬유의 Particle Size에 따른 기계적 특성 (Volume 30PHR 기준).....	5
Fig 3. Rice Husk 섬유의 Volume-Fraction에 따른 기계적 특성 (Volume 30, 40, 50PHR 기준).....	5
Fig 4. 표면개질에 따른 기계적 특성 (최적 조건).....	6
Fig 5. Coupling agent에 따른 기계적 특성.....	6
Fig 6. Bamboo 섬유의 혼입량에 따른 기계적 특성.....	7
Fig 7. 고품분석을 위한 Sampling 차량 (충남 천안 폐차장).....	9
Fig 8. 고품의 중간보드의 형태 분석.....	9
Fig 9. 고품의 화학적 상태분석.....	9
Fig 10. 고품을 통한 표면 성분분석 (XPS).....	10
Fig 11. 고품을 통한 냄새평가 시험 및 HCHO 방출량 비교.....	10
Fig 12. 고품을 통한 하중 변화량.....	11
Fig 13. 자동차의 사용 환경에 따른 Failure Mode.....	11
Fig 14. 반응압출을 통한 PP-g-MA 제조.....	12
Fig 15. 반응압출을 통한 MAH 그래프트율 비교.....	12
Fig 16. Volume-Fraction에 따른 기계적 물성 비교.....	13
Fig 17. Zeolite 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화.....	13
Fig 18. Silica gel 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화.....	13
Fig 19. ACF 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화.....	14
Fig 20. 흡착제 첨가량에 따른 비중변화.....	14
Fig 21. Trunk Mat. 부품개발.....	15
Fig 22. Trunk Mat. 성형 공정.....	15
Fig 23. 내습성 시험조건에 따른 화학상태변화.....	16
Fig 24. 내열성 시험조건에 따른 화학상태변화.....	16
Fig 25. 내한성 시험조건에 따른 화학상태변화.....	16
Fig 26. 내열사이클 및 열충격시험 후 화학상태분석.....	17
Fig 27. 내환경 시험 조건에 따른 HCHO 방출량 변화.....	19
Fig 28. 내환경조건에 따른 충격강도 Test 결과.....	21
Fig 29. 조건에 따른 열간신율 결과 (L방향).....	26
Fig 30. 조건에 따른 열간신율 결과 (T방향).....	26
Fig 31. 프레스 성형의 일반적 방법.....	28
Fig 32. 오븐프레스 공정을 통한 개발제품 (시제품).....	28
Fig 33. Trunk Mat. 소재의 구조.....	29
Fig 34. 중공성형 공정 개략도.....	29
Fig 35. 중공성형을 통한 Trunk Mat. 개발 부품(시제품).....	30
Fig 36. 용도 전개를 위한 자동차 Road Map.....	31
Fig 37. 자동차 환경오염 감소를 위한 2015년 목표.....	45
Fig 38. 자동차의 소재별 무게 및 부피비중 (일본자동차 공업협회, 2001).....	45

Fig 39. 저탄소 녹색 성장 기술.....	47
Fig 40. 자동차 분야 바이오소재 적용 및 연구 개발.....	47
Fig 41. PLA를 적용한 차량 내장부품.....	49
Fig 42. Cellulose의 사슬구조 (반복구조).....	50
Fig 43. Hemicellulose의 화학구조.....	51
Fig 44. 리그닌의 화학구조.....	51
Fig 45. Inner & Outer Surface of Rice Husk.....	52
Fig 46. Schematic representation of rice husk.....	53
Fig 47. Cellulose 주성분의 화학구조.....	53
Fig 48. Rice Husk의 일반적인 화학구조.....	54
Fig 49. Rice Husk의 열분해 특성.....	56
Fig 50. Influence of surface modifications on performance of short henequen fiber-powder PP biocomposites.....	57
Fig 51. Comparison of Non-treated, NaOH treated, Acetic acid.....	58
Fig 52. Chemical structure of RHF reaction with acetic acid.....	58
Fig 53. Chemical structure of the silane treatment.....	59
Fig 54. Mechanism of compatibilizing agent between hydrophilic filler and hydrophobic matrix polymer.....	60
Fig 55. The tensile strength of the composites at various filler loadings.....	60
Fig 56. The effect of alkali treatment on the tensile strength of BFGC.....	61
Fig 57. Relationship between tensile strength of BFGC.....	62
Fig 58. Relationship between flexural strength of BFGC.....	62
Fig 59. Effect of Rice Husk fiber fraction on the tensile strength of NFRP composites.....	63
Fig 60. Effect of Rice Husk fiber fraction on the tensile modulus of NFRP composites.....	63
Fig 61. Effect of bamboo fiber Volume fraction on the impact strength of BFRP composites.....	63
Fig 62. The SEM photograph of the NFRP composite with the non-modified PP as the matrix, which shows that the fiber is not wet by PP.....	64
Fig 63. The SEM photograph of the NFRP composite with the maleated PP as the matrix, which shows that the fiber is completely wet by MAPP.....	64
Fig 64. Mini SEM으로 촬영한 Rice Husk.....	64
Fig 65. Rice Husk의 내피 성분분석.....	65
Fig 66. Rice Husk의 내피 성분분석.....	65
Fig 67. Rice Husk의 열무게분석 결과.....	66
Fig 68. PILOT 압출기(좌), 만능시험기(우).....	67
Fig 69. Rice Husk 복합재의 Particle size에 따른 기계적 특성 변화.....	68
Fig 70. Rice Husk 복합재의 Volume-Fraction에 따른 기계적 특성 변화.....	69
Fig 71. 표면개질 순서 및 방법.....	70
Fig 72. Rice Husk의 표면개질 농도 및 시간에 따른 수분 흡수율 변화.....	71
Fig 73. Mini SEM으로 촬영한 Rice Husk.....	72
Fig 74. Inner & Outer Surface of Rice Husk.....	72
Fig 75. NaOH (1.5%, 30min처리) 전처리에 따른 Rice Husk의 형태.....	73
Fig 76. Acetic acid (1.5%, 30min 처리) 전처리에 따른 Rice Husk의 형태.....	73
Fig 77. Silane (1.5%, 30min 처리) 전처리에 따른 Rice Husk의 형태.....	73

Fig 78. Sodium Hydroxide 표면개질 후 Rice Husk의 성분 분석 결과.....	74
Fig 79. Acetic acid 표면개질 후 Rice Husk의 성분 분석 결과.....	75
Fig 80. Silane 표면개질 후 Rice Husk의 성분 분석 결과.....	75
Fig 81. 1.5%농도에서 개질 시간에 따른 Rice Husk의 열분해 특성.....	76
Fig 81. 3%농도에서 개질 시간에 따른 Rice Husk의 열분해 특성.....	76
Fig 83. 9% 농도에서 개질 시간에 따른 Rice Husk의 열분해 특성.....	76
Fig 84. Sodium Hydroxide 개질에 따른 기계적 성능 변화(압출방향 및 두께 방향).....	78
Fig 85. Coupling agent 첨가에 따른 기계적 성능 변화.....	79
Fig 86. Bamboo 섬유 첨가에 따른 기계적 성능 변화.....	80
Fig 87. Rice Husk 보강 복합재료의 최적 배합 조건.....	81
Fig 88. Rice Husk 복합재의 물성증진 방안 및 경제성 검토.....	81
Fig 89. 인장시험 시편의 형태.....	84
Fig 90. 3-Point Bending 시험.....	85
Fig 91. 수분흡수율 변화.....	88
Fig 92. 치수안정성 시험.....	89
Fig 93. 연소성 시험 장면.....	90
Fig 94. 냄새시험 장면.....	91
Fig 95. 간이금형의 제원 (Forming angle 1.5~35Radius).....	98
Fig 96. 간이오븐법 시험 개략도.....	98
Fig 97. 활성탄의 흡착 구조.....	101
Fig 98. 제올라이트의 구조.....	102
Fig 99. 실리카겔의 화학 구조.....	103
Fig 100. 실리카겔의 흡착 Steps.....	103
Fig 101. (a) PP, (b) Rice Husk, (c) Rice Husk Filled PP.....	104
Fig 102. PP, Rice Husk, PP+Rice Husk의 열분해 곡선.....	104
Fig 103. 목분+PP 복합재의 온도와 습도에 대한 기계적 특성.....	105
Fig 104. Flax 섬유보강 복합재의 수분흡수에 따른 기계적 특성.....	106
Fig 105. 천연섬유 복합재의 온습도조건에 따른 표면변화.....	106
Fig 106. MAPP 4%를 처방한 천연섬유복합재의 Aging 온도에 따른 수분흡수율.....	107
Fig 107. 압출 Screw 회전방향에 따른 수분흡수율 비교 (좌) Counter, (우) Co-rotating.....	107
Fig 108. (a) Before Recycling (b) 2nd Recycling (c) 4th Recycling.....	108
Fig 109. (a) Before Recycling (b) 2nd Recycling (c) 4th Recycling 열분해 특성.....	108
Fig 110. PP/EPDM의 가교반응 촉진제(ZnO)의 함량에 따른 발열곡선.....	109
Fig 111. PP/EPDM의 단순 블렌드.....	109
Fig 112. DCP를 이용한 PP/EPDM의 기계적 특성 변화.....	110
Fig 113. 고품분석을 위한 Trunk Mat. Sampling.....	111
Fig 114. Trunk 고품의 배면(SEM) 형태 분석.....	111
Fig 115. Trunk Mat. 고품의 화학적 상태분석.....	112
Fig 116. Trunk Mat. 고품의 표면 성분분석.....	112
Fig 117. 5, 10년 고품에서 XPS 결과를 토대로 한 탄소와 산소의 비율.....	113
Fig 118. Trunk Mat. 고품의 냄새 및 HCHO 방출량 시험 결과.....	114
Fig 119. Trunk Mat. 하중 Test용 부품.....	115



Fig 120. 하중변화 Test 결과.....	115
Fig 121. 고품의 하중변화에 따른 변화 시험 결과.....	115
Fig 122. 자동차의 사용 환경 조건.....	116
Fig 123. 사용시간에 따른 표면 구조의 패턴.....	116
Fig 124. 반응압출을 통한 PP-g-MA 제조.....	117
Fig 125. PP-g-MA제조를 위한 반응 압출 메커니즘.....	118
Fig 126. 반응개시제에 따른 그래프트율 비교.....	119
Fig 127. Volume Fraction 향상조건에 따른 기계적 물성 비교.....	119
Fig 128. Zeolite 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화.....	120
Fig 129. Silica gel 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화.....	121
Fig 130. ACF 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화.....	121
Fig 131. 흡착조제 첨가량에 따른 비중변화.....	122
Fig 132. 냄새 및 HCHO저감을 위한 처방조제의 첨가제 따른 과열강도 및 HCHO 방출량.....	123
Fig 133. Trunk Mat. 시제품 제작.....	124
Fig 134. Rice Husk 보강 복합재를 통한 Trunk Mat. 소재의 구조.....	125
Fig 135. 내환경시험 장비 및 분석 장비.....	125
Fig 136. 내열사이클시험 패턴.....	126
Fig 137. 내습성 시험조건에 따른 화학상태변화.....	127
Fig 138. 내습성 시험 후 구조변화.....	128
Fig 139. 내습성 시험 후 하중변화율.....	129
Fig 140. 내습성 시험 후 하중변화 경향.....	129
Fig 141. 내열성 시험조건에 따른 화학상태변화.....	130
Fig 142. 내열성 시험 후 구조변화.....	131
Fig 143. 내열성 시험 후 하중변화율.....	133
Fig 144. 내열성 시험 후 하중변화 경향.....	133
Fig 145. 내한성 시험에서의 화학 상태 분석.....	134
Fig 146. 내한성 시험 후 표면 구조 변화.....	135
Fig 147. 내한성 시험 후 하중변화율.....	136
Fig 148. 내한성 시험 후 하중변화 경향.....	137
Fig 149. 내열사이클 시험에서의 화학상태변화 및 치수 두께 변화율.....	137
Fig 150. 내열사이클 시험 후 표면 구조 변화.....	138
Fig 151. 내열사이클 시험 후 하중변화율.....	138
Fig 152. 내열사이클 시험 후 하중변화율 경향.....	138
Fig 153. 열충격시험 후 화학상태분석 및 치수, 두께 변화율.....	139
Fig 154. 열충격시험 후 표면 구조 변화.....	139
Fig 155. 열충격시험 후 하중변화율.....	140
Fig 156. 열충격시험에 따른 하중변화 경향.....	140
Fig 157. 내습성(70%, 80%, 90%) 시험 후 HCHO 방출량 및 과열강도 시험 결과.....	141
Fig 158. 내열성(90℃, 110℃, 140℃) 시험 후 HCHO 방출량 및 과열강도 시험 결과.....	141
Fig 159. 내한성(-20℃, -30℃, -40℃) 시험 후 HCHO 방출량 및 과열강도 시험 결과.....	142
Fig 160. 내열사이클성(110℃/-40℃/90%) 시험 후 HCHO 방출량 및 과열강도 시험 결과.....	142
Fig 161. 열충격(110℃/-40℃) 시험 후 HCHO 방출량 및 과열강도 시험 결과.....	143

Fig 162. 내열내구시험을 위한 열간신율 측정.....	143
Fig 163. 조건에 따른 열간신율 결과 (L방향).....	144
Fig 164. 조건에 따른 열간신율 결과 (T방향).....	144
Fig 165. Trunk Mat. 부품의 일반적인 구조.....	147
Fig 166. Trunk Mat. Forming angle, Deep소 분석.....	147
Fig 167. 양산용 Trunk Mat.의 성형 순서도.....	148
Fig 168. 성형 조건을 설정하기 위한 양산 금형 Test.....	149
Fig 169. Trunk Mat. 부품의 금형 Clearance.....	149
Fig 170. 오븐 프레스 공정을 통한 성형 조건 및 예열조건.....	150
Fig 171. 양산 금형을 통한 최종 개발 제품 (Rice Husk 보강 복합재).....	150
Fig 172. 중공성형용 Trunk Mat. 소재의 구조.....	151
Fig 173. 중공성형 공정.....	152
Fig 174. Trunk Mat. 부품생산 공정.....	152
Fig 175. 중공성형 양산 금형 대입 성형품.....	153
Fig 176. 연구개발을 통한 핵심기술 및 활용방안.....	165
Fig 177. 개발기술을 적용한 자동차 부품의 실용화 부품 (Trunk Mat.).....	166
Fig 178. Rice Husk 보강 복합소재를 통한 실용화 제품 1.....	166
Fig 179. Rice Husk 보강 복합소재를 통한 실용화 제품 2.....	167
Fig 180. 국내 자동차 생산 예상(좌), 세계 자동차 생산 예상(우).....	167
Fig 181. 직접경제 효과(좌), 부가가치 창출 및 매출증대(우).....	168
Fig 182. 자동차 부품소재의 산업화 방안 (상: 1, 하: 2).....	168
Fig 183. 직접 경제 효과(목분 수입 대체 효과).....	169
Fig 184. 부가가치 창출 매출 증대 효과.....	169
Fig 185. 농공산업의 경제적 파급효과(농가의 부가적인 수입).....	170
Fig 186. 건축자재 분야로의 산업적 활용.....	170
Fig 187. 개발 부품소재를 통한 파급효과.....	171
Fig 188. 논문 및 학술 실적.....	173
Fig 189. 독일 다임러크라이슬러사에서 실용화 연구 중인 바이오복합재료를 채택한 자동차 부품.....	175
Fig 190. North Wood Plastics사에서 폴리프로필렌과 천연섬유를 혼합하여 만든 자동차 내장재.....	175
Fig 191. 2007년 발표된 kenaf를 보강재로 한 Toyota의 i-unit concept car.....	176

## 표 목차

Table 1. Rice Husk의 화학적 개질 전 후 성분분석 결과.....	4
Table 2. 반응 압출 조건.....	12
Table 3. 흡착제에 따른 HCHO 방산량 측정 Test.....	14
Table 4. 내습성 시험에서의 두께, 치수 변화율.....	17
Table 5. 내열성 시험 후 두께, 치수 변화율.....	18
Table 6. 내한성 시험 후 두께, 치수 변화율.....	18
Table 7. 내열사이클(좌), 열충격시험(우) 두께 및 치수변화율.....	18
Table 8. 내습성 시험 후 HCHO 방산량 Test.....	19
Table 9. 내열성 시험 후 HCHO 방산량 Test.....	20
Table 10. 내한성 시험 후 HCHO 방산량 Test.....	20
Table 11. 내열사이클성 시험 후 HCHO 방산량 Test.....	20
Table 12. 열충격 시험 후 HCHO 방산량 Test.....	20
Table 13. 내습성 시험 후 충격강도 Test.....	21
Table 14. 내열성 시험 후 충격강도 Test.....	22
Table 15. 내한성 시험 후 충격강도 Test.....	22
Table 16. 내열사이클성 시험 후 충격강도 Test.....	22
Table 17. 열충격 시험 후 충격강도 Test.....	22
Table 18. 내습성 시험 후 파열강도 Test.....	23
Table 19. 내열성 시험 후 파열강도 Test.....	23
Table 20. 내한성 시험 후 파열강도 Test.....	23
Table 21. 내열사이클성 시험 후 파열강도 Test.....	23
Table 22. 열충격 시험 후 파열강도 Test.....	24
Table 23. 내습성 시험 후 하중변화량 Test.....	24
Table 24. 내열성 시험 후 하중변화량 Test.....	24
Table 25. 내한성 시험 후 하중변화량 Test.....	25
Table 26. 내열사이클성 시험 후 하중변화량 Test.....	25
Table 27. 열충격 시험 후 하중변화량 Test.....	25
Table 28. 1,2차년도 정량적 목표 및 실적(Trunk Mat. 부품 자동차 기준).....	27
Table 29. 자동차 부품용 수지 재료 및 적용 부품 사례.....	46
Table 30. Element composition of rice-Husk(KOREA) (% by weight).....	54
Table 31. Element composition of rice-Husk(JAPAN) (% by weight).....	54
Table 32. Organic constituents of rice husk.....	55
Table 33. Chemical analysis of rice husk.....	55
Table 34. Properties of the rice husks (KOREA).....	55
Table 35. Rice Husk의 화학적 전처리 전후 성분 분석 결과.....	75
Table 36. 시료형태에 따른 비중 측정방법.....	83

Table 37. ASTM D 638 Sample Size (Type 1).....	84
Table 38. 냄새강도에 대한 판정기준.....	87
Table 39. 최종 개발제품의 기본 물성 결과.....	88
Table 40. 연소성 시험 결과.....	90
Table 41. 활성탄의 상업적 활용.....	100
Table 42. 활성탄의 화학적 형태와 제거 메커니즘.....	101
Table 43. 제올라이트의 구조 및 성분.....	102
Table 44. 냄새시험 조건 및 순서.....	113
Table 45. HCHO 측정 방법.....	114
Table 46. 반응 압출 조건.....	117
Table 47. ACF, Silica gel, Zeolite를 이용한 Test 결과.....	123
Table 48. 자동차 내장 부품의 내열시험 기준.....	125
Table 49. 내습성 시험 후 두께, 치수 변화율.....	128
Table 50. 내열성 시험 후 두께, 치수 변화율.....	132
Table 51. 내한성 시험 후 두께, 치수 변화율.....	135
Table 52. 최종 개발제품의 기본 물성 결과.....	145
Table 53. 프레스 가공의 장단점.....	146
Table 54. 생산원가 비교 검토.....	171
Table 55. 연구 논문 및 학술 발표 실적.....	172
Table 56. 바이오복합재료에 대한 해외 연구개발 동향.....	177

# 제 1장 연구개발과제의 개요

## 1절 연구 개발의 목적과 필요성

### 1. 연구개발의 목적

우리나라에서만 생산되는 왕겨는 2011년 기준 매년 약 100만 톤으로 추정되는 가운데 왕겨의 활용은 농가에서 버려지거나 비료 등으로 제한적으로 사용되면서 마땅한 용도가 없는 상황이다. 이러한 농용 부산물인 왕겨를 고강도 경량의 판상제품을 제조하고 자동차 산업에 응용한다면 농가소득향상에 크게 이바지하게 될 뿐 아니라 해외로부터 들어오는 막대한 섬유자원의 대체효과를 가져 올 수 있으며 들녘에서도 식량자원뿐만 아니라 국가 주력산업의 자원으로 활용되어야 할 것이다.

1차년도에는 종전 연구자들과 동일한 연구방안으로 기질 고분자와 왕겨와 계면 결합력 향상을 위한 방안으로 전처리 방안과 상용화제처리 방안을 위주로 왕겨의 크기, 적정 혼합비율을 정량화하고 기타 첨가조제를 통해 자동차 내장부품기준의 기계적, 열물리적 특성을 향상하여 1차적인 판상의 왕겨보강 복합소재를 개발하였고, 제조된 복합소재를 오븐 프레스 공정을 통해 자동차 부품으로의 가능 Item 발굴을 위하여 연구의 목적을 두었다. 2차년도에는 적용가능부품을 선정하고 폐차된 고품을 수거하여 불량 및 고장의 원인을 규명하고 기존 제품들은 어떤 문제점들을 내포하고 있는지에 대한 Mechanism Scheme을 발굴하였다. 그리고 내환경시험(내열성, 내한성, 내습성, 내열사이클, 열충격시험)을 통해 자동차 기준에 의거한 포름알데히드(= 이하 HCHO)의 방출량기준과 하중변화량을 만족하면서 저온충격성을 향상시키는 재료의 물질로 거듭나게 하고 최종적으로 자동차 내장규격시험을 통해 최종 왕겨를 보강한 자동차 내장부품을 개발하여 농가의 부수입원 및 자동차 산업의 발전에 이바지 하고자 하였다.

### 2. 연구개발의 중요성

최근 자동차 산업은 승객 및 보행자 보호를 위한 법규의 강화, 인도, 남미, 동유럽 등 신흥시장 진입을 위한 저가 차 개발 경쟁, 유가 상승에 따른 하이브리드 자동차, 전기자동차 등 고연비 차량 개발과 경량화 소재 개발의 가속화, 철강재를 포함한 주요 원자재 가격 상승에 따른 가격 경쟁력 확보 등 생존을 위한 변화와 더불어 자원의 유한성과 환경오염에 대한 규제 강화 속에 “친환경”이라는 새로운 화두가 자동차 산업에 있어 비중을 확대해 가고 있다. 이러한 다양한 요구를 충족시키기 위해서는 자동차 소재 또한 끊임없이 발전시켜야 하며 시장의 요구에 부합한 소재개발이 선행되어야 한다. 자동차 소재 중 플라스틱, 고무, 페인트, 폼, 직물류 등을

포함한 유기고분자 소재의 사용량은 전체 차량 중량의 10~15% 정도 사용되고 있으며 CO<sub>2</sub> 배출량 규제와 고유가에 따른 연비향상의 중요성이 확대되면서 사용 비율이 점점 증가하고 있는 추세이다. 일반적으로 자동차 부품에 적용중인 사출성형 부품의 경우 폴리프로필렌 소재의 강성 확보를 위해 유리섬유를 강화하여 적용하고 있고, 최근에는 장섬유로 강화시켜 적용하고 있다. 장섬유로 적용하여 단섬유보강 제품보다 50%이상 향상된 기계적 물성을 확보하여 스틸부품의 대체 재료로 사용되어지고 있다. 그러나 유리섬유는 인체의 유해성뿐만 아니라 비교적 높은 섬유밀도, 기계적 마모로 인한 가공의 어려움과 재활용이 어려움 등의 문제점을 내포하고 있다. 이러한 유리섬유 강화 소재의 단점을 극복하고 재활용 규제, 이산화탄소 저감 및 친환경 트렌드에 대응하기 위해, 플라스틱 소재의 바이오 소재적용이 확대되고 있다. 이는 유럽 연합과 아시아 국가들은 점차적으로 엄격한 규제를 공개하고 있고, 유럽연합 폐차 처리 법규 (2006년까지 자동차 부품의 80% 이상, 2015년까지 자동차 부품의 85%이상이 재활용되어야 한다.)는 자동차 부품에 천연섬유 복합소재의 사용을 가속화 시킨 계기가 되었다. 자동차 부품에 천연섬유 보강재를 사용하는 중요한 이유는 첫째, 기존 주요 소재인 유리섬유 복합재료와 비교하여 40%까지 제품의 무게를 감량 할 수 있고 둘째, 소각에 의한 에너지 회수와 재 분쇄를 통한 재활용이 가능하며 셋째 기존 소재들에 비해 유리한 가격, 넷째, 우수한 기계적 특성 및 저온충격성, 마지막으로 친환경적인 소재란 점이다. 그 중 왕겨는 농업 부산물로 2011년 기준 왕겨의 생산량은 약 100만 톤으로 추정된다. 이러한 왕겨를 통한 복합재료 생산은 건축용 및 일반 사업용으로 이용하고 있으나 내구성의 부족, 기계적 성능 부족, 수축의 편차, 밀도변화, 균열의 성장 등 문제점을 내포하고 있다. 왕겨 보강 복합재의 특성을 보완하기 위하여 전처리를 통해 물리적 기계적 특성의 개선으로만 연구가 진행되어 추가의 환경오염에 대한 문제점을 개선하지 못하고 있어 전처리 방안 외 친환경적인 고강도 경량 특성을 가지는 복합재료의 다양한 활용이 필요하며 정량적인 데이터베이스가 필요한 실정에 있다. 또한 자동차 부품정책 중 2020년까지 바이오매스의 활용을 30%이상 적용할 계획으로 왕겨로 농가의 부수입원을 증가 시킬 수 있으며 저탄소 녹색성장의 기폭재로 활용 할 수 있는 소재이다. 또한 이는 원유수입의 감소로 이어지며 경제성 제고와 함께 환경규제에 대한 대응이 용이한 특성을 가지고 있다.

## 제 2장 국내외 기술개발 현황

### 1절 자동차의 고분자 재료 동향

#### 1. 자동차용 플라스틱

자동차에 사용되는 플라스틱은 1950년대 내장부품에 적용되기 시작하여 외장부품으로 확대되었으며 또한 엔진과 기능부품에 엔지니어링 플라스틱이 적용되었고, 이후에는 모듈화를 수반한 폴리프로필렌(PP)의 사용이 확대되었다. 자동차 산업에서 고분자 재료의 사용량이 지속적으로 증가하고 있는 이유는 설계와 기능의 조합 면에서 플라스틱이 우수한 장점을 가지고 있기 때문이다. 플라스틱은 성형성이 우수하여 복잡한 자동차 부품을 간소화시키는 모듈화에 유리하고 조립비용을 절감할 수 있어 전체 자동차 생산비용을 줄이는 장점을 가지고 있기 때문이다. 이에 따라 고분자 소재 생산기업들은 “세계적인 공급요구에 어떻게 대응할 것인가, 동시에 물성이나 환경특성 등 매년 까다로워지는 요구 특성에 최적의 재료를 신속하게 개발할 수 있는가” 하는 문제를 해결하기 위하여 노력하고 있다. 자동차에 사용되고 있는 플라스틱 소재는 차량 전체무게 대비 약 8% 정도로 철계 소재가 73%인 것에 비하면 미비하다고 할 수 있지만, 부피비중으로 보면 플라스틱 소재는 약 26%이고, 철계 소재는 30% 정도로 거의 유사한 부품 비중을 차지하고 있다(Fig 38).



Fig 37. 자동차 환경오염 감소를 위한 2015년 목표

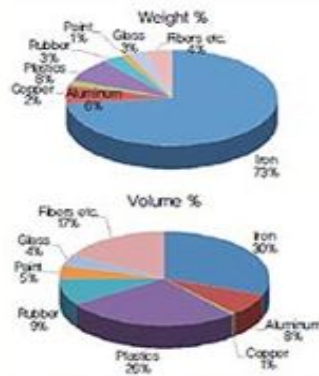


Fig 38. 자동차의 소재별 무게 및 부피비중 (일본자동차 공업협회, 2001)

Table 29. 자동차 부품용 수지 재료 및 적용 부품 사례

재료종류	재료구분	내장부품	외장부품	기능부품
PP	Homo Polymer	Door trim, Scuff plate	-	Tank, Duct, Battery tray
	Composites	Instrument panel and side parts, Pillar garnish	Bumper, Wheel cover, Back door	Belt cover, Shroud fan
ABS	Homo Polymer	Instrument panel and side parts, Pillar	Radiator grill, Spoiler	-
	Polymer Alloy	-	Radiator grill, Fender, Back door	-
	Composites	Instrument panel	Garnish	-
PA	Homo Polymer	Connector	-	Tank parts, Sensor, Switch, Connector
	Polymer Alloy	-	Wheel cover, Fender, Back door	Fuel cap
	Composites	Ventilator fin	Door handle, Wheel cover	Head cover, Intake manifold
POM	Homo polymer	Clip	Clip	Fuel pump
m-PPE	Polymer Alloy	Instrument panel and side parts	Fender, Back door, Wheel cover, Spoiler, Bumper	Connector, Resonator
	Composites	Roof liner	Garnish	Housing, Junction box
PET	Homo polymer	-	-	Sensor, Switch, Connector
	Polymer Alloy	-	Door handle, Fender	-
	Composites	Register pin	Door handle, Door mirror	Sensor housing, Motor, Housing
PC	Homo polymer	Meter	Window glass, Head ramp lens	-
	Polymer Alloy	Instrument panel and side parts	Radiator grill, Door handle, Fender, Back door	-
	Composites	-	Roof rail	-

(Source : Toyota Gosei Technical Review, 2006)

PP는 일상생활에서 뿐만 아니라 자동차용 재료로서도 광범위하게 사용되고 있으며 비중이 낮고, 내열 및 내화학 특성이 우수할 뿐만 아니라 수분에 대한 흡수성이 낮아 후변형이 적으며 성형 시 흐름성이 우수하고 재활용이 용이한 점 등 많은 장점을 갖고 있다. ABEX (Automotive Benchmarking & Exhibition)에 따르면 PP는 자동차용 재료로서의 선두주자이며(Table 29), Toyota Aygo, Renault Clio 그리고, BMW1은 자동차에 각각 총 플라스틱 대비 52%, 48%, 33%의 PP 소재를 적용하였다.

## 2절 국내외 천연섬유 강화 복합재료 동향

### 1. 천연섬유 강화 복합재료의 자동차소재로의 국내외 기술동향

최근 유럽을 중심으로 미국, 일본 등 선진국에서는 환경규제와 제품의 폐처리 문제가 크게 대두되면서 정부의 정책적 지원을 통해 바이오플라스틱의 연구와 상업화를 앞당기고 있다. 바이오플라스틱이 가장 활발하게 연구되는 분야는 자동차 업계로 미국과 일본의 자동차 제조회사들은 이미 해외 수입 석유에 대한 의존성을 줄이고 환경 규제에 대비하여 부품소재의 바이오플라스틱 전환에 많은 노력을 기울이고 있다. 특히 하이브리드 자동차나 전기자동차와 같은 친환경 자동차의 등장으로 여기에 사용되는 내·외장재 역시 석유화학 대체 제품을 사용하는 사례가 늘어나고 있다.



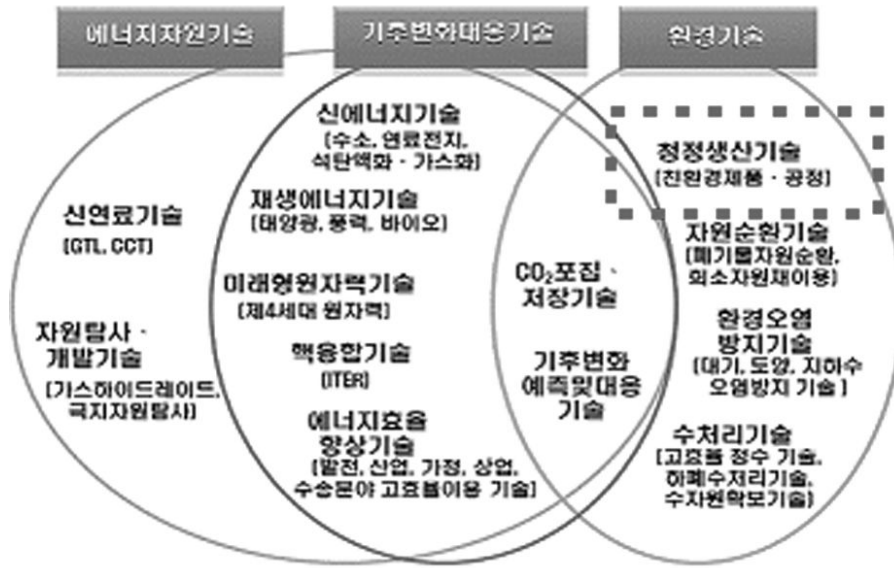


Fig 39. 저탄소 녹색 성장 기술

현재 자동차 산업에서의 헤드라이너, 트렁크 라이너, 시트 백, 패키지 트레이, 플로어 카펫, 시트 패딩, 에어 필터 등의 자동차 내외장부품의 소재로 다양하게 사용되고 있다. 특히 바이오 소재 중 아마(Flax), 황마(Jute), 대마(Hemp), 양마(Kenaf), 대나무(Bamboo), 목분(Wood flour), 왕겨(Rice husk) 등과 같은 식물에서 얻어지는 섬유 및 바나나(Abacca), 용설란(Sisal), 헤네켄(Henequen) 등과 같은 식물의 잎에서 얻어지는 섬유로 폴리프로필렌 등과 같은 열가소성수지와 혼합하여 섬유 강화플라스틱의 형태로 자동차의 내·외장 부품에 적용되고 있다.

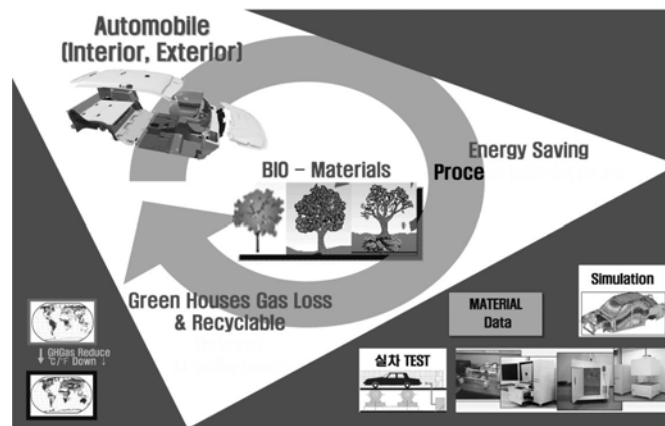


Fig 40. 자동차 분야 바이오소재 적용 및 연구 개발

### 가. 독일

독일의 자동차 회사에서는 천연섬유강화 고분자복합재료를 사용한 환경 친화성 자동차를 개발하였다. 제품에 사용되는 천연섬유로는 대나무, 아마, 대마, 왕겨, 목분, 사이잘 삼, 아바카 등으로 폴리프로필렌과 같은 합성재료들과 혼합되어 천연섬유보강 고분자복합재료를 만든다. 이러한 천연섬유보강 고분자복합재료들은 경제적이고 생태학적인 장점들이 잠재되어있다. 예를

들어, 아바카를 수확하는 것은 필리핀에서 새로운 직업을 창출하며 생활환경을 향상시키게 된다. 또한 자동차 제조업체들은 바이오재료의 경량성(연비향상에 의한 이익)과 보다 경제적인 제조공정에 의해 이익을 본다. 자동차에 사용된 주요 부품으로는 자동차 문 덮개, 의자 뒤쪽 라이닝, 의자바다, 등받이 쿠션, 머리받침, 마루바닥패널, 유연성 튜브 등이다. 다임러 크라이슬러의 메르세데스 모델은 의자의 실내장식 및 자동차 문패널에 적용하였다.

## 나. 미국

프로스트 & 설리반(Frost & Sullivan, 글로벌성장컨설팅기업)은 자동차 복합재료시장이 2010년 1,470만 달러에서 2017년 9,550만 달러로 연 성장률 30.6%가 될 것이라고 전망하였다. 또한 연료 효율 및 오염 배출물 규제 강화에 의해 경량 복합재료를 사용확장하는 수요가 높아지고 있으며, 자동차 부품 중에서 금속 부품을 복합재료로 대체하기 위한 움직임이 계속된다고 말한다. 더구나, 서부 경제는 고급 및 초고급 자동차를 요구하는 소비자의 증가를 인지하여 대부분의 부품을 탄소섬유 복합재료로 사용 중에 있다. “자동차 탄소섬유 복합재료 시장의 공급 사슬 분석”이라는 보고서에서 시장 수입이 빠르게 증가할 것이라고 보고한 바와 같이 각 주별로 바이오매스와 관련된 상품 개발을 정책적으로 장려하여 2002년에는 5%에서 2030년에는 20%까지 생산을 늘릴 계획을 가지고 있다. 유럽연합의 경우에는 자동차 부품소재의 85%(무게대비)이상을 재활용이 가능한 물질로 대체하기 위해 2006년 1월 법을 제정하여 규제를 강화하여 여러 가지의 천연섬유의 활용을 위한 활발한 연구를 진행 중에 있다.

## 다. 일본

바이오플라스틱제품 개발에 대한 연구가 가장 빠르게 진행되고 있는 국가로서 우선 소니, 파나소닉, 도시바 등과 같은 대기업을 중심으로 장려하고 있다. 이와 같이 재생자원과 환경문제가 전 세계적으로 큰 관심사로 떠오르고 있고 관련학문도 빠르게 발전하고 있기 때문에 바이오플라스틱이 석유계 플라스틱을 빠르게 대체할 것으로 전망된다. 100% 바이오 기반의 화합물을 포함하는 친환경 복합재료가 일본 자동차에 곧 등장할 것으로 보인다. 여기에 사용되는 친환경 복합재료는 주로 옥수수 전분이나 사탕수수와 같은 재생가능 자원으로부터 만들어질 수 있는 폴리유산(PLA)과 같은 바이오 고분자 또는 바이오 기반의 폴리프로필렌 수지로 만들어진 플라스틱 매트릭스와 천연섬유가 결합되어 제조된다.

한 예로, 일본의 도요타는 2003년 자동차 업계 최초로 자체 개발한 바이오 플라스틱을 Raum 및 Prius의 스페어타이어 커버와 매트를 제작하여 도입하였다.

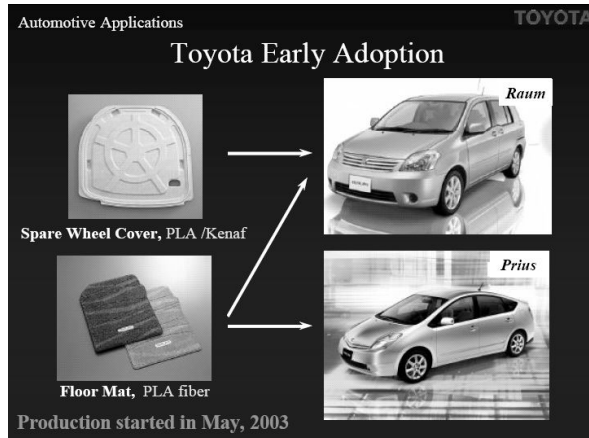


Fig 41. PLA를 적용한 차량 내장부품

## 라. 한국

최근 유럽을 중심으로 확산되고 있는 환경규제와 관련하여 고분자 폐플라스틱을 물과 이산화탄소 등 자연 상태의 저분자 화합물로 환원시켜주는 '생분해성 플라스틱 개발에 박차를 가하고 있다. 생분해성 수지의 활성화를 위해 원료 업체인 대상, 새한, SK 등 6개 업체가 한국 생분해성 플라스틱 개발 응용추진위원회를 구성하여 규격화/표준화를 추진하는 등 행보를 하고 있는 초보단계에 있다. 삼성전자, SKC, LG 하우스시스 등의 업체에서 바이오기반 화학제품이 출시되고 있으나 이들의 주원료인 PLA는 전량 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 또한 국내 기업들은 수입 원료를 이용해 컴파운드 및 가공에 치중하고 있다. 하지만 PLA를 독자적으로 개발하기 위하여 원료 물질인 Lactic Acid 제조에 대한 연구가 대한제당, CJ, KAIST 등 몇몇 기업과 연구기관에서 부분적으로 진행되고 있으며 해외 업체와의 전략적 제휴를 통하여 기술 개발을 도모하고 있다. 하지만 PLA가 자동차 내장재로 적용되기 위해서는 우수한 내열성을 가져야 하고, 가장 중요한 요구물성인 충격저항도 현재 가장 널리 쓰이고 있는 폴리프로필렌 (Polypropylene)과 비슷하거나 더 높은 수준으로 향상되어야 한다.

## 제 3장 연구개발 수행 내용 및 결과

### 1절 Rice Husk 보강 복합재의 연구 방향 설정을 위한 연구문헌 조사

#### 1. Rice Husk의 특성 고찰

##### 가. Cellulose 섬유

농업 부산물인 Rice Husk는 식물성 섬유이다. 식물섬유는 탄소나 아라미드 섬유만큼 강하지는 않지만 비강도는 유리섬유의 강도와 비견할 만하다. 식물섬유의 기본구조는 Cellulose, Hemicellulose, 리그노펙틴과 함께 약간의 왁스로 이루어져있다. Cellulose는 각각  $\beta$ -1,4 글루코시딕 가교에 의해 연결된 무수 d-글루코스 단량체로 구성된 선형 고분자로 되어있다. 세 개의 수산기는 각 글루코스 단위에서 다른 Cellulose 분자와 함께 내외부의 수소결합을 형성한다. 수산기는 8~12.6% 정도의 수분을 흡수하고, Cellulose의 중합도와 결정화도는 섬유마다 차이가 있다.

Hemicellulose는 Cellulose보다 사슬에 가지가 더 많이 존재한다. 따라서 Hemicellulose는 결정화가 되지 않으며, 섬유에서 리그닌이 제거된 후에도 Hemicellulose는 Cellulose에 붙어 남아 있고 많은 양의 수분을 흡수하게 한다. 리그닌은 지방족과 방향족의 복잡한 구조를 가지고 있는 탄화수소 고분자로, 매트릭스가 섬유를 둘러싼 Sheath 구조이며 마이크로피브릴을 이루고 있다. 리그닌은 탄화수소가 기본을 이루어 미생물에 분해를 방지한다.

Hemicellulose는 리그닌이 자외선 분해성인데 비하여 섬유의 생분해, 수분 흡수 및 열분해에 중요한 역할을 한다. 펙틴은 이중 폴리사카라이드의 혼합물이며 다양한 조성의  $\alpha$ -1, 4-가교 갈락토닉 산단위체와 당 단위체 및 메틸에스터의 단위체로 구성되어 있다. 왁스는 다양한 알코올로 구성되어 있으며, 보호층과 같이 섬유의 표면에 주로 존재한다.

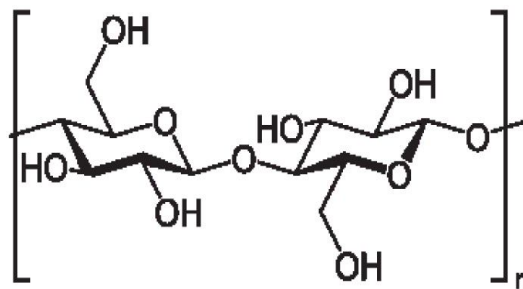


Fig 42. Cellulose의 사슬구조 (반복구조)

부분결정고분자인 천연 Cellulose는 Cellulose I 구조와 그것이 재배향되고 머서화된 Cellulose II 구조를 가지고 있다. 화학적으로 Cellulose는 개교된 Cellulose 단위(글리콜 다이머)로 만들어진 선형 단일고분자이다. 물리적으로 천연 Cellulose는 Hemicellulose와 Lignin-matrix에 긴 선형으로 물려있는 형상으로 구성된 반결정 고분자이다. 결정화도는 microfibril에서 Cellulose 분자

의 평행 배열로 결정되고, 결정화 세그먼트는 그 정도가 더 낮은 부분을 가진 비결정 영역이 번갈아 나타난다. 60%의 결정화도에서는 사슬의 비결정 영역이 약 120Å의 길이를 가지며, 그것은 Cellulose I 사슬에서 짧은 결정영역과 비결정영역이 번갈아 나타난다는 것을 의미한다. Cellulose의 단단함과 강도는 사슬 사이 그리고 사슬간의 수소결합의 형성에 의해 생긴다.

Hemicellulose는 Cellulose보다 사슬에 가지가 더 많이 존재하므로 결정화되지 않는다. 가장 일반적인 모노머는 D-글루코스, D-갈락토스, D-만노스, D-자일로오스 그리고 L-아라비노스 등이다. Hemicellulose 고분자는 Cellulose에 비해 매우 낮은 분자량을 가지고 있다. 이것은 많은 수산기와 아세틸 그룹을 가진 구조 때문이며, Hemicellulose는 물에 부분적으로 용해되고 상대적으로 많은 양이 흡수된다. Hemicellulose는 수소 가교에 의해 Cellulose fibril이 강하게 묶여 있으며 섬유소의 생분해, 수분 흡수 및 열분해에 중요한 역할을 한다.

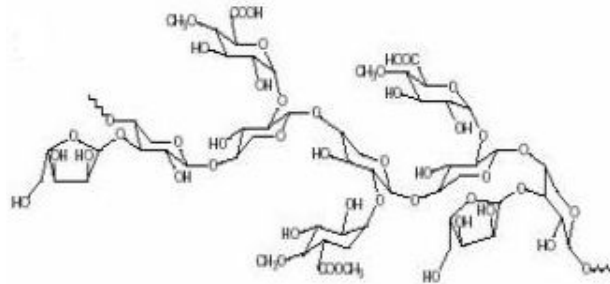


Fig 43. Hemicellulose의 화학구조

Lignin은 Fig 44와 같이 넓은 범위의 치환기를 가진 페닐프로판 단위를 기본으로 하는 매우 조밀한 네트워크를 이룬 가교된 고분자이다. 리그닌은 큰 방향족을 가지고 있기 때문에 적은 수분 흡수율을 가지고 있다. 리그닌의 소수성에 기인해 세포벽 매트릭스에서 물을 대신하고 매트릭스 분자간 또는 Cellulose간의 강한 수소결합의 형성을 조장한다.

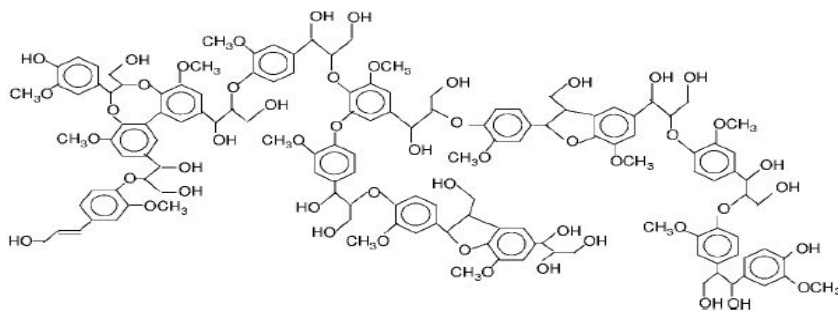
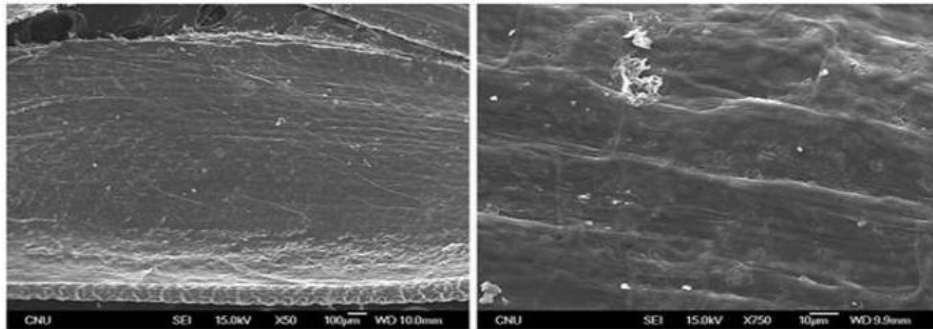


Fig 44. 리그닌의 화학구조

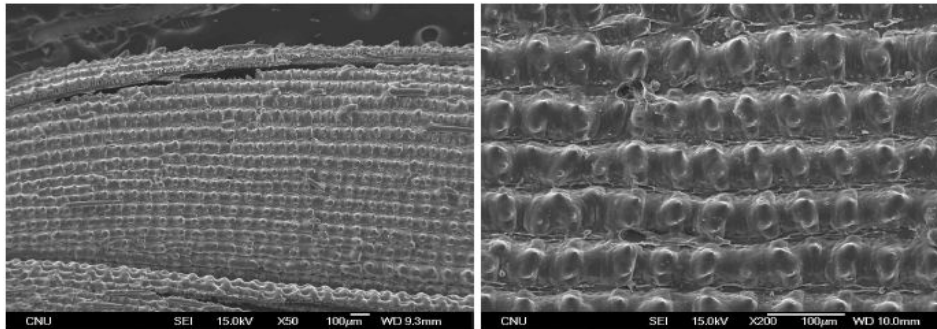
Pectin은 이중 폴리사카라이드의 혼합물이며 다양한 조성의 α-1, 4-가교 갈락토닉산단위체와 당단위체 및 메틸에스터의 단위체로 구성되어 있다. 왁스는 다양한 알코올로 구성되어 있으며, 보호층과 같이 섬유소의 표면에 주로 존재한다. 이처럼 Cellulose 기반의 섬유인 Rice Husk도 위와 비슷한 화학적 조성을 갖는다.

## 나. Rice Husk의 형태학적 고찰

Rice Husk는 쌀알을 보호하는 구조로 형태가 구부러져 있고 왁스와 규소 층이 존재하므로 목질의 강도보다 다소 낮은 수준이다[1-5]. Rice Husk는 목질과 마찬가지로 Cellulose 기반의 섬유로 분류되며 주요 성분은 식물성 섬유와 마찬가지로 Hemicellulose, Cellulose, 리그닌의 성분으로 구성되어 있다. 그리고 침엽수에 비하여 가는 섬유형태를 보이고 톱니 모양(둥글둥글한 모양)의 형태를 가진다[6-8].



(1) Inner Surface of Rice Husk



(2) Outer Surface of Rice Husk

Fig 45. Inner & Outer Surface of Rice Husk

Rice Husk는 Fig 45에서 보는 바와 같이 내피는 매끄러운 형태를 가진 반면, 외피는 울퉁불퉁한 형상이 규칙적으로 배열된(Si-O 구조) 표면구조를 확인 하였다[9-12]. 또한 Rice Husk 표면에는 많은 이물들이 미세하게 잔존하고 있어 복합소재로의 제조 시 기질의 고분자와 계면 결합력이 저하되는 특성으로 발전 할 수 있다[13].

## 다. Rice Husk의 성분학적 고찰

Rice Husk의 주요 구성 성분은 무기물 성분으로 SiO<sub>2</sub>는 22.12%이고, 유기물 성분과 수분함량이 74%이다. 특히, 유기물 성분은 cellulose, lignin, Hemicellulose로 구성되어 있으며 Hemicellulose는 위에서 언급했던 것과 같이 D-xylose, L-arabinose, methylglucuronic acid, D-galactose의 혼합이다. 왕겨는 유기물 성분과 함께 무기물 성분인 SiO<sub>2</sub>의 성분도 많이 함량

되어 있는 것을 알 수 있다. 실리카는 Fig 46과 같이 왕겨의 내부보다는 겉면에 많이 분포되어 있다. 겉면의 돌기는 거의 실리카로 덮여 있다고 할 수 있다. 실리카 층은 곰팡이와 같은 균사에 쉽게 뚫리지 않으며 수분은 거의 통과하지 못하므로 실리카 층은 병충해 등에 견디는 저항력을 지니도록 할 뿐만 아니라 지나친 수분 증발을 막아 주는 역할도 한다.



Fig 46. Schematic representation of rice husk  
Si : silica layer, C : cuticle, E : epidermal cell

### 라. Rice Husk의 화학적 조성 고찰

Cellulose 기반 섬유의 화학적 조성성분은 크게 Cellulose, Hemicellulose, 리그닌 등으로 구성되며, 소량의 추출물도 존재한다. 주성분의 구성 비율은 Cellulose가 약 45%, Hemicellulose가 25%, 리그닌이 30%정도 이다[14-15]. Cellulose는 Fig 47에서와 같이 섬유의 골격을 이루고 있는 주성분으로 β-D-glucose가 1-4결합으로 수천 개 이상 연결된 사슬 구조를 한 고분자 구조로 되어 있다.

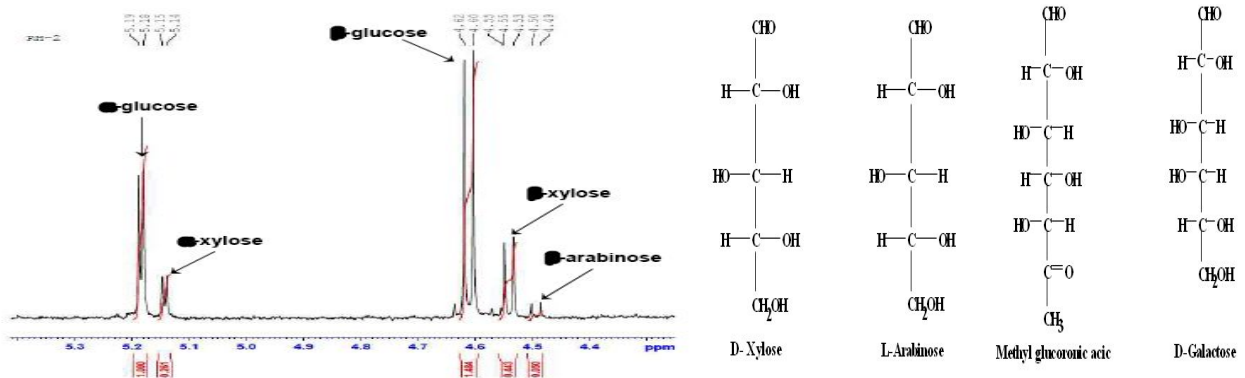


Fig 47. Cellulose 주성분의 화학구조

Cellulose 단량체에는 3개의 수산기가 함유되어 있으며, Cellulose의 수산기는 인접한 다른 Cellulose 분자쇄의 수산기와 수소결합을 형성함으로써 피브릴(fibril)을 형성하며, 부분적으로 결정화 한다. Hemicellulose는 여러 종류의 탄수화물 복합체로 화학적 조성이 Cellulose와 비슷하지만 분자량이 더 작다. 또한 Hemicellulose는 수분과의 친화력이 강하여 물에 의한 섬유의 팽윤성을 증가시켜 섬유의 유연성 및 이에 따른 섬유간의 결합력을 향상시키거나 직접 수소결합을 하기도 한다. 이 때문에 인장강도나 파열강도 등 주로 섬유 간 결합에 영향을 받는 강도를 증가시키나, Hemicellulose의 함량이 많을수록 인열강도는 저하된다. 리그닌은 Cellulose

기반 섬유유리의 화학적 구성성분 중 가장 복잡한 화합물로 아직까지 완벽하게 밝혀지지 않은 물질 중 한가지로 이는 페닐-프로판을 기본 단위로 하여 형성된 무정형의 복잡한 화합물로서 목재 세포와 세포를 서로 결합시키는 접착제 역할을 하며, 세포를 강고하게 하는 역할을 한다. 그러나 섬유유의 팽윤을 떨어뜨리고 섬유유간의 결합을 방해한다. 이처럼 Rice Husk 역시 Cellulose 기반의 섬유유리로 상기와 같은 동일한 거동을 나타낸다[16-19].

Rice Husk는 Figure 48과 같은 Si-O 형태를 가지고 있다. 국내의 Rice Husk의 CHONS분석기를 통한 분석결과는 Table 29와 같이 분석되며, 회분함량은 습량기준으로 약 14% 정도, 황과 질소는 매우 적어 연소 시 배연가스 내에 대기오염원인 질소산화물이나 황산화물이 적을 것으로 보고되었다[20,21].

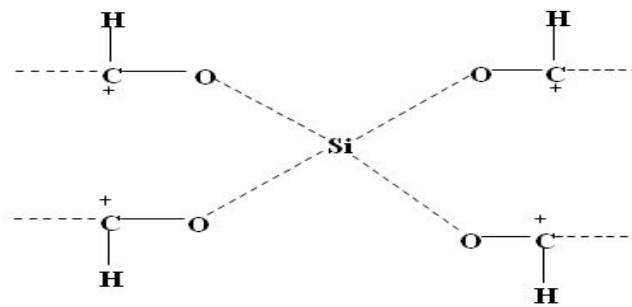


Fig 48. Rice Husk의 일반적인 화학구조

Table 30. Element composition of rice-Husk(KOREA) (% by weight)

	Ash (%)	Moisture (%)	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)	Oxygen (%)
Ave	14.76	10.18	37.09	5.54	0.34	0.02	32.04

외산의 Rice Husk는 Table 31과 같으며 국산과 외산(동남아 국가, 특히 일본)의 화학적 조성은 유사한 특성을 보인다[22].

Table 31. Element composition of rice-Husk(JAPAN) (% by weight)

	Ash (%)	Moisture (%)	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)	Oxygen (%)
Ave	16.92	17.33	44.2	6.44	1.88	0.09	32.61

외산 Rice Husk의 구성비는 Table 32와 같다. 또한 Rice Husk의 화학적 분석 결과는 Table 33과 같다[23,24].



Table 32. Organic constituents of rice husk

Constituent	Content (wt%)	
	Organic Material	Carbon
Cellulose	43.3	19.22
Lignin	22.0	17.93
D-Xylose	17.52	7.008
L-Arabinose	6.53	2.612
Methyl glucuronic acid	6.53	1.82
D-Galactose	2.37	0.846

Table 33. Chemical analysis of rice husk

Constituent	Content (wt%)
Organic Material and moisture	73.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.28
CaO	1.24
MgO	0.21
SiO <sub>2</sub>	22.12
MnO <sub>2</sub>	0.074

\* By atomic absorption spectrometry

국산의 Rice Husk의 특성은 Table 34와 같다. 결과적으로 국산 및 외산의 Rice Husk의 성분 및 조성은 유사한 특성을 보이고 있음을 확인 하였다[25].

Table 34. Properties of the rice husks (KOREA)

Proximate analysis (wt%)		Ultimate analysis (wt%)		Component analysis (wt%)	
Volatiles	59.5	Carbon	44.6	Cellulose	34.4
Moisture	7.9	Hydrogen	5.3	Hemicellulose	29.3
Ash	17.1	Oxygen	49.3	Lignin	19.2
				Ash	17.1

#### 마. Rice Husk의 열분해 특성 고찰

Rice Husk의 연소특성은 Shimizu(1978, 1985) 휘발분 62%, 탄분 20.5%, 회분 17.5%를 가진다. Rice Husk의 열분해 특성은 160°C이전에서 수분제거 과정(건조과정) 휘발성분의 열분해 반응

은 140°C에서 시작하여 380°C까지 매우 빠른 무게 감소를 보인다. 최대 열분해 속도는 2.4mg/°C 열분해 작용을 통해 Rice Husk의 85%의 휘발성분이 제거된다. 380°C 이후에는 비교적 느린 열분해가 나타나며 그 이후에는 Char 형태로 생성된다. Rice Husk 뿐만 아니라 목질계 바이오매스는 주 구성성분이 Hemicellulose, Cellulose, 리그닌으로 세 주요성분의 열분해 온도는 각기 다르다[26-29]. 목질계 바이오매스의 열분해 온도 영역은 150°C~500°C로서 열적으로 가장 불안정한 Hemicellulose가(150°C~300°C) 열분해 되며, 목질계의 대부분을 차지하는 Cellulose는 275°C~350°C의 좁은 영역에서 열분해 된다. 리그닌의 경우 250°C~500°C의 넓은 영역에서 열분해 되는 특성을 가진다[30-34].

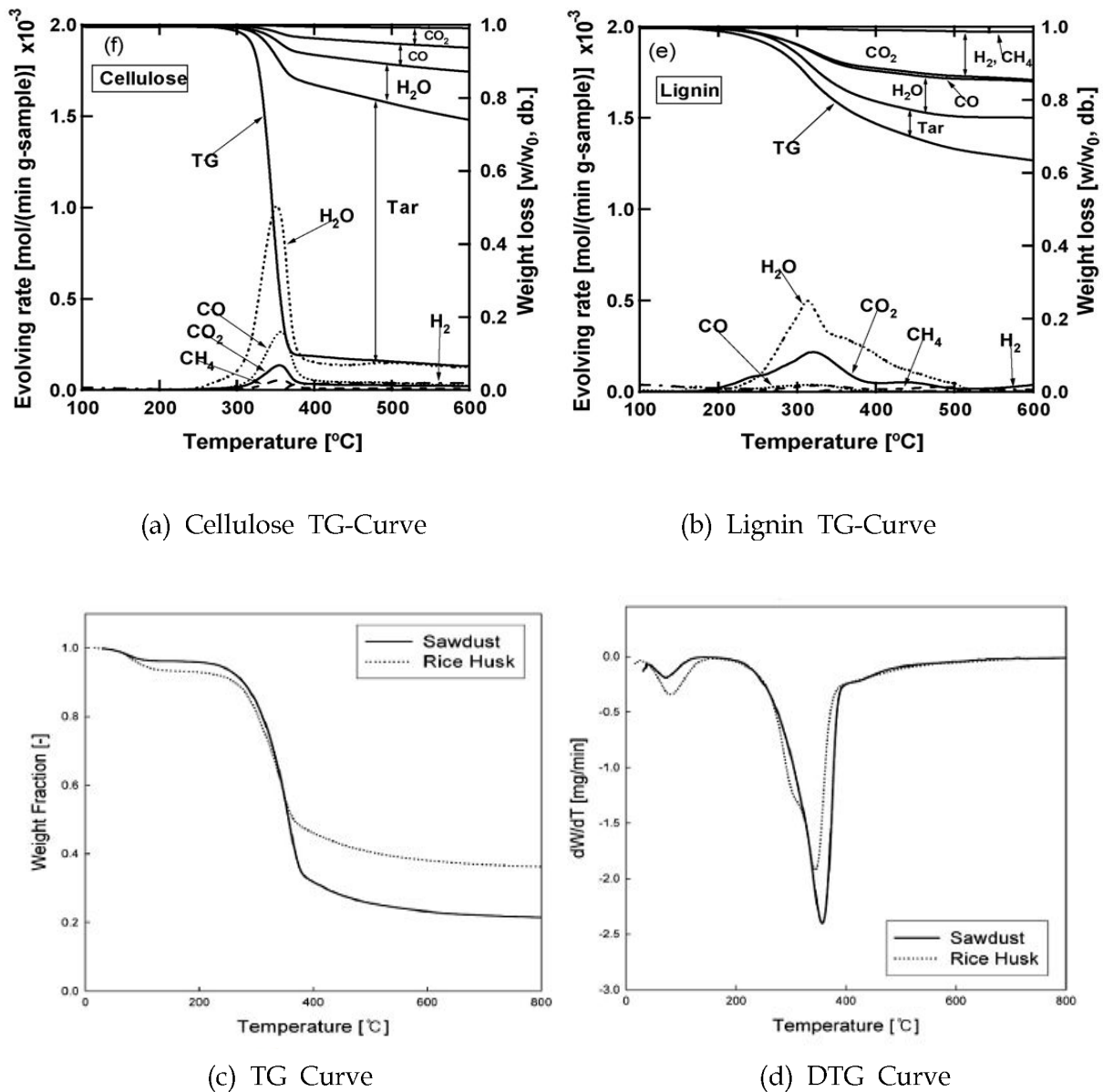


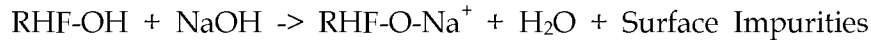
Fig 49. Rice Husk의 열분해 특성 (연구문헌 고찰 내용)

이처럼 Fig 49에서 보는 바와 같이 Cellulose 기반의 바이오매스 중 Rice Husk도 역시 목질계 바이오매스의 열분해 조건과 유사한 열분해 특성을 보유하고 있다[35-40].

## 2. Rice Husk 보강 복합재의 열등한 물성 증진방안

### 가. 표면 전처리(Re-forming)을 통한 물성 증진 방안 고찰

Bio-Composite 계면에서의 결합력은 곧 물성증진의 향상을 초래한다. 그래서 탈락스화, 알칼리 처리, 그래프트 공중합, 에테르화 반응, 아세틸화 반응, 표백, 또는 여러 가지 결합제의 사이징 처리 등의 화학적 개질 방법이나 플라즈마 또는 전자빔 처리 같은 물리적 개질 방법을 통하여 바이오복합재료의 섬유-matrix 사이의 계면결합력 향상과 함께 기계적 물성의 향상이 보고되어 왔다. 또한 바이오 복합재 계면의 결합력을 향상시키기 위하여 Rice Husk의 표면을 처리하여 소수성을 증가시키거나 코로나 처리, 플라즈마처리, 열처리 등 다양한 방법이 있다. 그러나 이러한 처리 방법은 그 처리 비용이 상당히 높은 문제점을 가지고 있다. 경제성 원칙에 의거하여 처리 비용이 적게 드는 화학적 처리방법 중 알칼리 처리와 Acetic acid 처리를 선호한다. 대부분 NaOH 및 Acetic acid의 처리농도를 1%로 컨트롤 한다.



그 원인으로서는 처리농도가 높아짐에 따라 상대적으로 왕겨 분말 말단에 다수의 fibrillation이 발생하여 인장응력이 가해질 때, Crack을 유발하여 응력의 전달이 효과적이지 못하기 때문이다. 그러나 효과는 상반된다. NaOH는 계면 결합력이 향상되어 물성의 증진을 이루지만, Acetic acid는 Rice Husk의 표면에서 다수의 Crack을 유발하여 응력 전달을 방해한다고 보고되었다. 이처럼 침연섬유의 개질을 통하여 천연섬유 cell벽의 외부표면을 덮고 있는 Lignin, wax 및 오일 성분들의 일부를 제거하며, 원래의 Cellulose 섬유구조를 해중합 시키고 짧은 길이의 crystallite들로 변화시킨다. 알칼리 처리 동안 Hemicellulose가 제거됨과 동시에 fibril간의 영역은 밀도가 떨어지고 강직도도 낮아진다. 또한, 무정형 3차원 구조의 Lignin이 제거되면서 결정화도가 높아지고 Cellulose 분자사슬들의 packing이 더 잘 이루어진다. NaOH의 처리는 섬유 내 분자배향성도 증가시킬 수 있다[41-46].

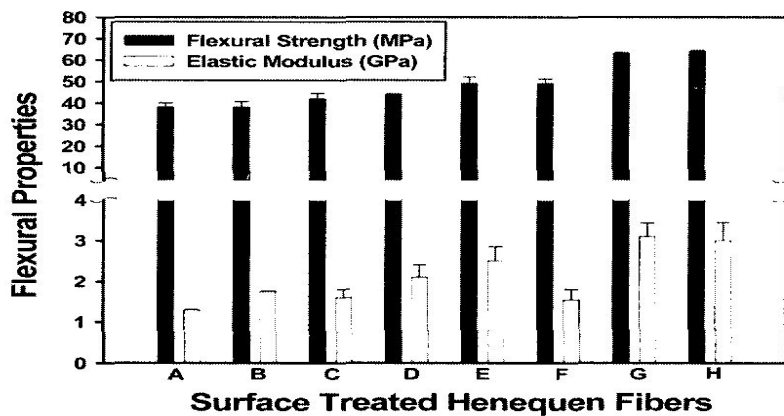


Fig 50. Influence of surface modifications on performance of short henequen fiber-powder PP biocomposites.

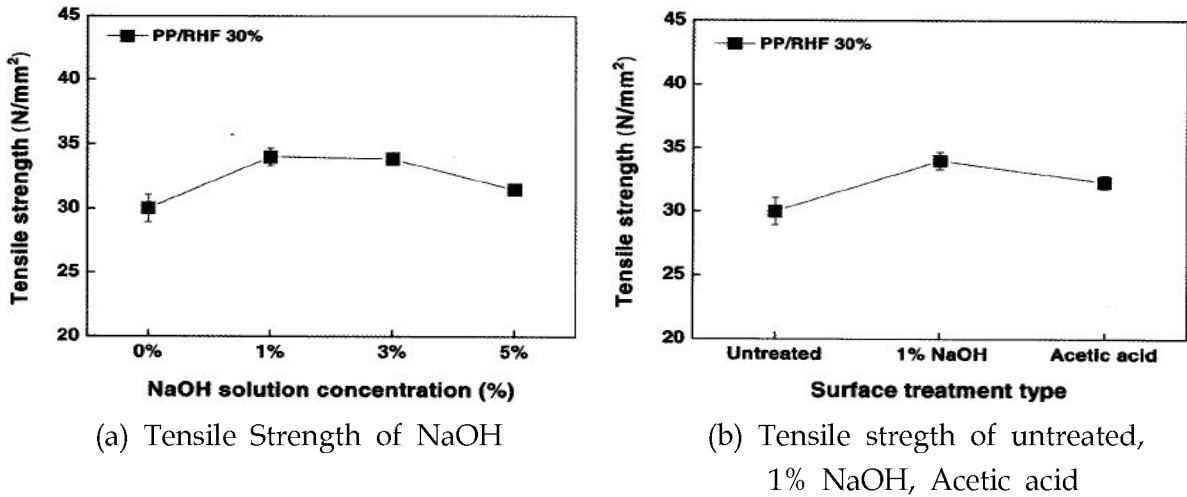


Fig 51. Comparison of Non-treated, NaOH treated, Acetic acid

Fig 51에서도 보는 바와 같이 무처리 하였을 때보다 NaOH 1%로 처리하였을 때 인장강도가 향상되는 성능을 확인 하였다. 그러나 Acetic acid 1%의 처리는 NaOH 처리보다 다소 낮은 물성을 보인다[47].

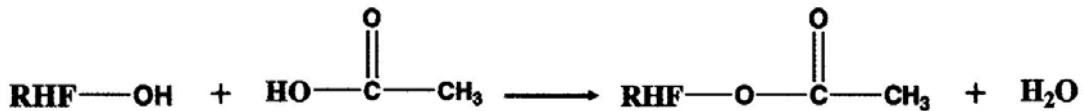


Fig 52. Chemical structure of RHF reaction with acetic acid

또한, Acetic acid는 천연섬유의 아세틸화 반응은 Cellulose 섬유에 가소화를 제공하기 위하여 행하는 가장 잘 알려진 에스터화 반응이다. 아세틸화 처리는 오래 전부터 직물 제품에 널리 적용하여 왔으나, 천연섬유강화 바이오 복합재료에서의 중요성 때문에 최근에 더 많은 관심을 받아 왔다. 아세틸화 처리는 친수성의 수산기(-OH)를 소수성의 아세틸기(CH<sub>3</sub>CO-)로 치환하는 동시에 천연섬유의 흡습성을 크게 감소시켜 바이오 복합재료의 치수 안정성을 향상시킨다. 그리고 Silane은 천연섬유/고분자 복합재료는 그 독특한 특성 때문에 주목을 받고 있는데, 친수성 섬유와 소수성 고분자재료의 계면접착력 향상을 위해 다양한 실란 coupling제의 적용이 연구되고 있다. 실란 coupling제는 고분자 및 무기물을 연결할 수 있는 기를 동시에 갖고 있으므로 무기물 충전 복합재료 및 접착제의 접착력 향상을 위한 프라이머로 널리 사용되고 있으며, 유리섬유와 유사하게 천연섬유 표면의 -OH기를 활용한 천연섬유 복합재료에의 적용에도 많은 관심이 모아지고 있다. 천연섬유/고분자 복합재료용으로 가장 많이 연구되고 있는 Silane은 아미노 알콕시 실란, 특히 3-Aminopropyl triethoxysilane이며, 비닐 혹은 앳실 실란의 경우는 퍼록사이드 개시제의 도움을 받아 고분자와 결합한다. 실란 처리로 형성된 Si-O-C 결합은 수분이 존재하면 가수분해할 가능성이 있지만, 실제로 실란 처리한 섬유를 수분 하에서 추출하면 가수분해가 별로 일어나지 않는데, 이는 실란의 소수성 그룹 혹은 실란올의 섬유와의 높은 친화력에 기인하기 때문이다. 또한 실란 처리를 하면 실란의 소수성 그룹에 의해 섬유 표면의 소수성이 증가하여 소수성

고분자와의 상용성이 좋아지고 섬유들 사이의 수소 결합력이 약해져서 분산성도 좋아진다.

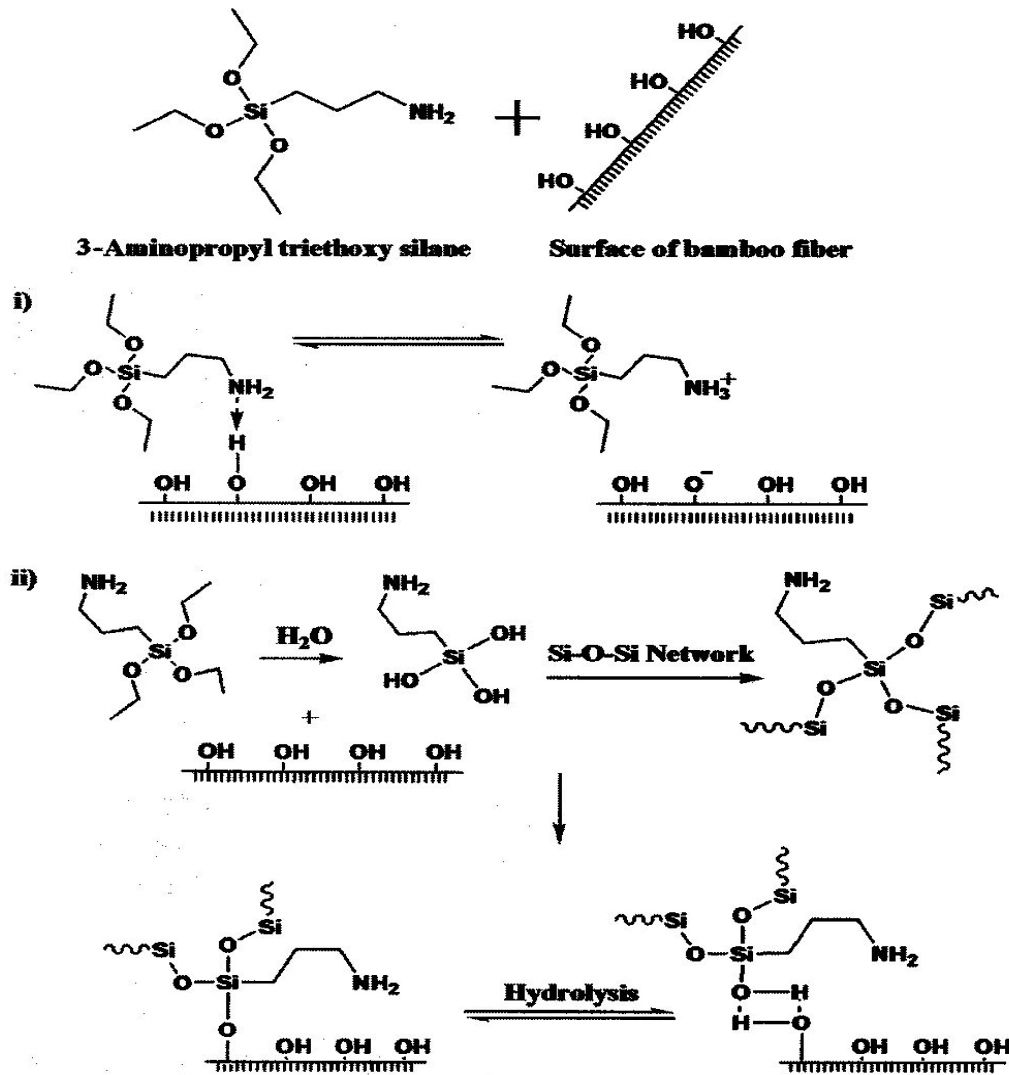


Fig 53. Chemical structure of the silane treatment

#### 나. 상용화제(Coupling agent) 첨가에 따른 물성 증진 방안 고찰

Bio-Composite 외에도 기재와 보강재의 계면 결합력 증대를 위함과 동시에 충전제 간의 가교 결합을 통해 계면 결합력 향상을 위함과 동시에 흐름성 개선 등 여러 방면에 많이 사용되고 있다. Fig 54는 Coupling Agent가 기재와 보강재 사이에서의 메커니즘을 보여주고 있다.

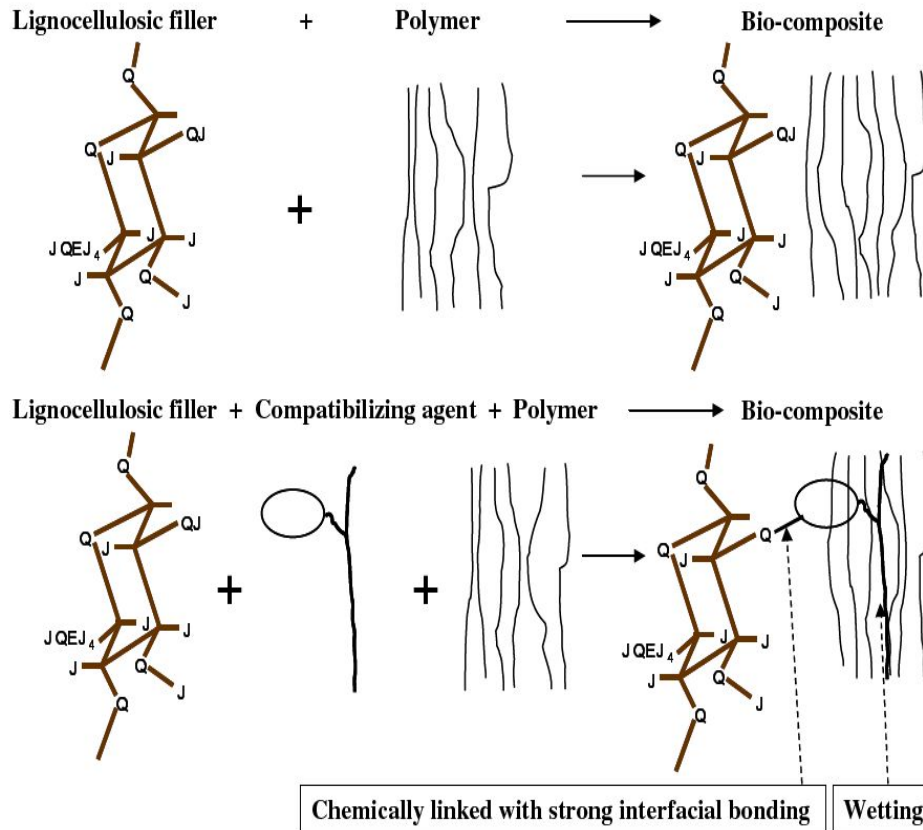


Fig 54. Mechanism of compatibilizing agent between hydrophilic filler and hydrophobic matrix polymer

그림에서 보는 바와 같이 Coupling Agent가 첨가되면서 Filler와 Resin 간의 Wetting 성질이 증대되는 메커니즘을 볼 수 있다. Filler와 Polymer 사이의 Coupling agent는 가교 결합의 매개로 작용되어진 결과라 할 수 있다[48]. 실 예로 연구결과를 살펴보면 실질적으로 Coupling agent가 첨가됨에 따라 물성이 향상되는 연구문헌이 계속적으로 연구되어지고 있다. 그러나 일반적으로 Coupling agent의 사용으로 인해 일정한 기계적 강도는 증가되지만 탄성율은 감소되는 경향을 낳으므로 적절한 배합비율이 수반되어야 한다고 보고된다[49,50].

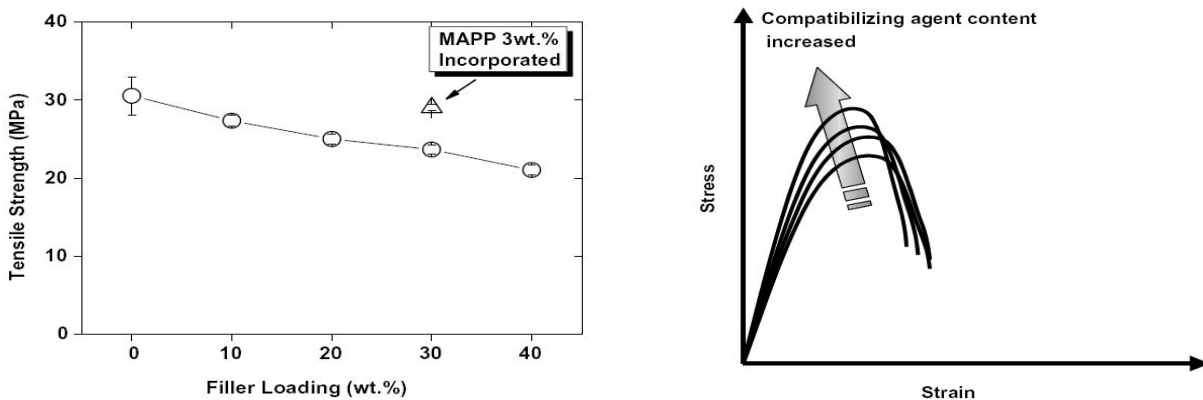


Fig 55. The tensile strength of the composites at various filler loadings.

### 3. Rice Husk 보강 복합재의 기계적 특성 문헌 고찰

#### 가. 섬유 크기에 따른 기계적 특성 문헌 고찰

바이오 복합소재의 기계적 특성은 충전제의 배향, 크기, 분포, 분산뿐만 아니라 충전제와 기질 고분자 사이의 계면 결합에 의해 좌우된다고 보고되어 있다. 그러나 사용 환경에 따른 최적의 특성을 구현하기 위해서는 섬유의 함량 및 크기도 중요한 인자이다. 대표적으로 친수성을 가지고 있는 Rice Husk 섬유와 소수성의 성질을 가지고 있는 Matrix 사이에 상용화제를 첨가하여 결합력을 높이거나 섬유를 화학적 또는 물리적 처리를 가하여 계면 결합력을 높이고 있다. Rice Husk 섬유를 이용한 바이오 복합재료는 섬유의 길이에 따라 인장강도가 달라지는데 이는 (1)의 식을 따른다.

$$\sigma_c = \sigma_f C F(L) V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad \text{-----} \quad (1)$$

여기서,  $V_f$ 는 섬유의 Volume fraction,  $\sigma_f$ 는 섬유의 인장강도,  $\sigma_m$ 는 섬유의 균열 시작점에서의 matrix stress이다. 섬유의 방향이 일정할 때  $C=1$ 이며, 두 방향으로 랜덤하게 배열되면  $C=1/3$ 이 된다.

$$F(L) = L / (2L_c) \quad L < L_c \quad \text{-----} \quad (2)$$

$$F(L) = 1 - L / (2L_c) \quad L \geq L_c \quad \text{-----} \quad (3)$$

$F(L)$ 은 길이  $L$ 의 함수이며 (2)의 식으로부터 주어진다. 여기서  $L_c$ 는 섬유길이의 임계점이다.  $L$ 이  $\infty$ 로 가면  $F(L) = 1$ 의 값을 가지며  $L = L_c$ 일 경우  $F(L) = 0.5$ 를 가진다. 이 식은 힘의 평형 상태에서부터 파생되어졌기 때문에 샘플의 크기에 독립적이다. 대나무 섬유는 지름이 약  $20\mu\text{m}$ 의 얇은 섬유다발로 구성되어있으며 인장 변형 시 단일 섬유의 성질을 따른다. 또한 섬유는 복합재에 랜덤하게 배열이 되기 때문에 식 (1)을 이용하여 인장강도를 계산 할 수 있다.

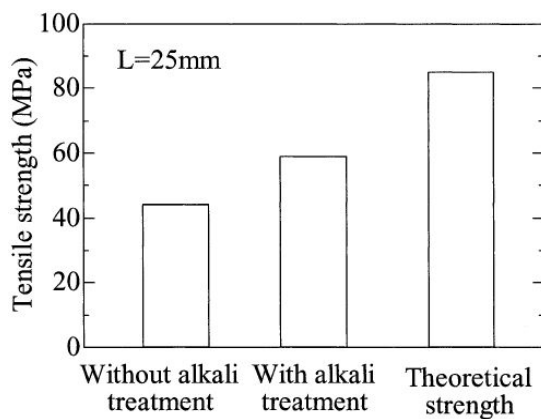


Fig 56. The effect of alkali treatment on the tensile strength of BFGC with fiber length of 25mm and fiber content of 50mass%, and a comparison with theoretical strength calculated from Eq.(1).

섬유의 강도가 600MPa이고, Volume-fraction은 48%이므로 이론상 인장강도는 약 100MPa로 계산되었다. 이론값과 실험값을 비교하였을 때 실험값이 하락된 것을 볼 수 있다. 이러한 결과에 대하여 많은 연구자들이 이미 많은 발표가 이루어졌다. 그 중 가장 큰 이유는 섬유와 matrix간의 약한 결합력이며 그에 따라 발생하는 작은 공간 때문이다. 따라서 대나무 섬유에 알칼리 처리를 하였을 경우 60MPa까지 증가함을 볼 수 있었지만 역시나 이론값에 비교하여 여전히 하락된 수치를 볼 수 있다. 결과적으로, 섬유와 matrix간의 계면 결합력이 복합체의 기계적 성질에 중대한 영향을 미침을 연구문헌을 통해 확인 하였다. 결과적으로 섬유의 길이가 증가하면 기계적 강도도 증가됨을 볼 수 있다.

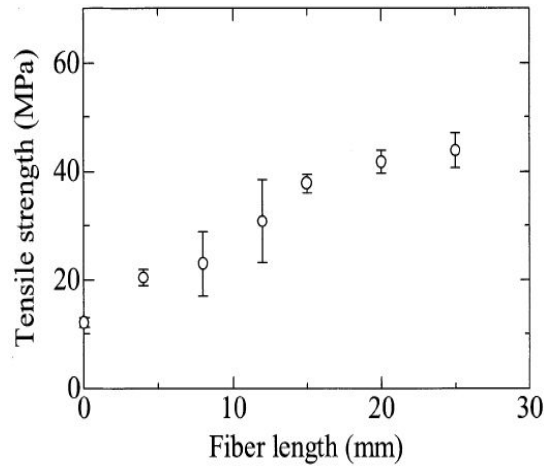


Fig 57. Relationship between tensile strength of BFGC and fiber length. The fiber content is 50mass%

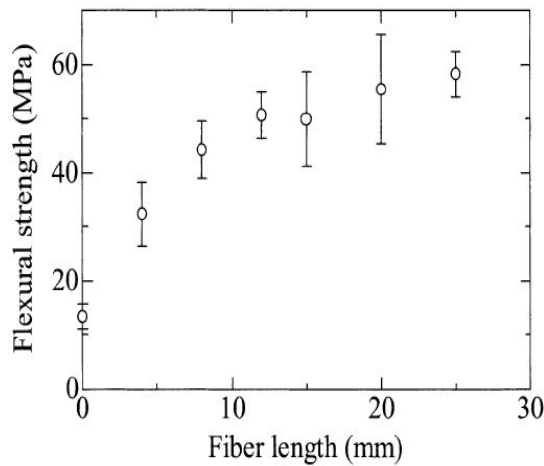


Fig 58. Relationship between flexural strength of BFGC and fiber length. The fiber content is 50mass%



## 나. Rice Husk 섬유 함량에 따른 기계적 특성 고찰

Fig 59와 Fig 60에서는 Rice Husk 섬유의 Volume-Fraction에 따른 기계적 성질을 나타내고 있다. Volume-Fraction이 증가할수록 복합체의 인장강도는 하락하는 경향을 보여준다. 탄성률에서는 50%에서 가장 높은 수치를 기록하지만 특별한 경향성은 없어 보인다. 그러나 충격강도에서는 Volume-Fraction에 따라 증가하는 경향을 보여주었다. 따라서 Rice Husk 섬유와 Poly Propylene은 40/60% 혹은 50/50%가 가장 적절하다고 판단된다. 그래프에서 삼각형으로 표시된 것은 상용화제로 많이 쓰이는 MAPP를 섞었을 경우로, 일반적인 PP를 사용했을 때 보다 높은 기계적 강도를 얻어낼 수 있음을 확인하였다. SEM사진을 통하여도 확인 할 수 있듯이 일반 PP에 비해 MAPP가 섞여있는 복합체는 Rice Husk섬유와 PP사이의 공간이 없이 결합되어 있음을 확인 할 수 있다. Maleic anhydride와 Rice Husk 섬유의 hydroxyl group이 강하게 반응하여 섬유와 matrix사이의 계면 결합력이 향상됨을 확인 하였다. 그러나 Volume-Fraction이 증가함에 따라 충격강도는 감소되는 경향을 확인 하였다.

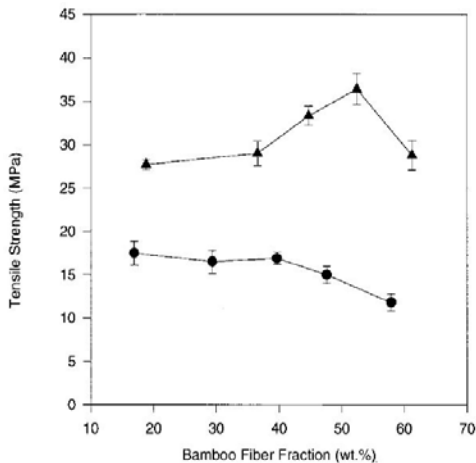


Fig 59. Effect of Rice Husk fiber fraction on the tensile strength of NFRP composites

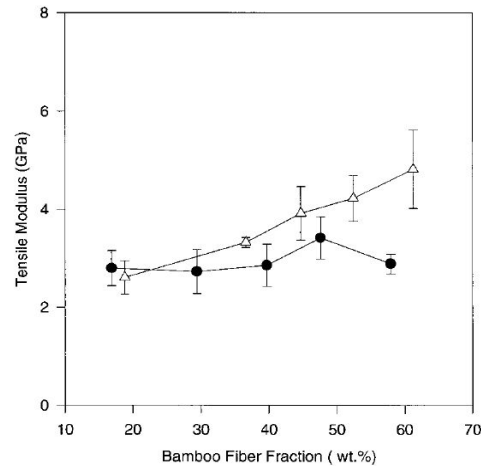


Fig 60. Effect of Rice Husk fiber fraction on the tensile modulus of NFRP composites

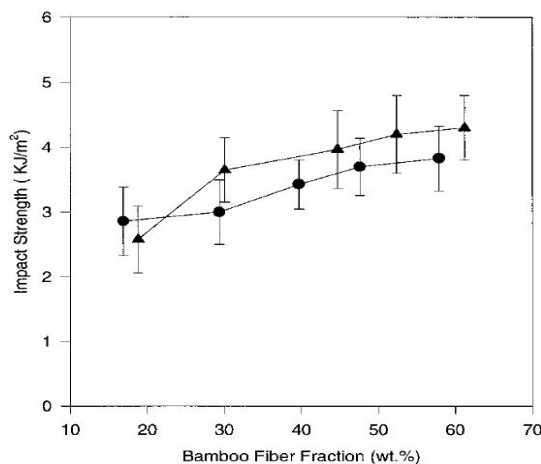


Fig 61. Effect of bamboo fiber Volume-Fraction on the impact strength of BFRP composites

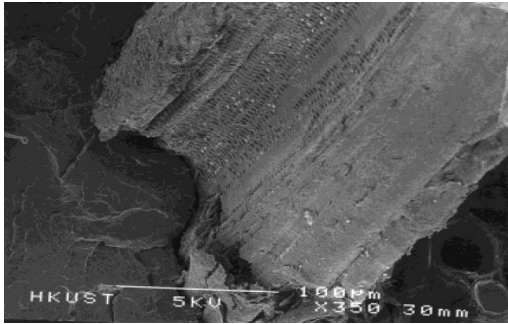


Fig 62. The SEM photograph of the NFRP composite with the non-modified PP as the matrix, which shows that the fiber is not wet by PP

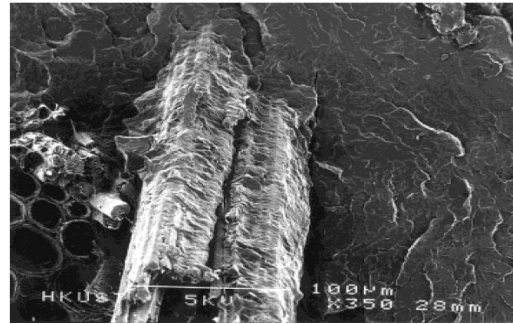
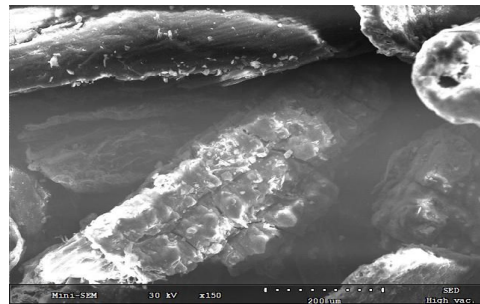
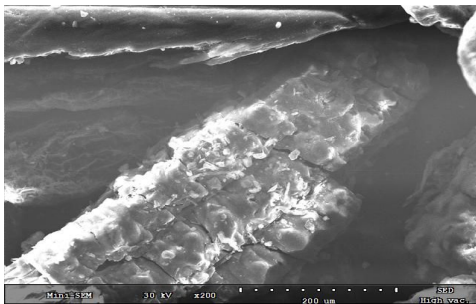


Fig 63. The SEM photograph of the NFRP composite with the maleated PP as the matrix, which shows that the fiber is completely wet by MAPP

## 2절 Rice Husk 분석

### 1. Rice Husk의 형태학적 분석



(1) Outer Surface of Rice Husk



(2) Inner Surface of Rice Husk

Fig 64. Mini-SEM으로 촬영한 Rice Husk

Fig 64에서 보는 바와 같이 내피에서는 Mini-SEM 결과와 유사하게 표면이 Linear 형태로 이루어져 있으며 흡사 식물의 줄기 속 단면과 비슷한 모습을 보이고 있다. 외피에서는 일정하게 둥글둥글한 표면을 선명하게 확인 할 수 있었다. 정량적으로 정확하게 판단 할 수 없지만 Dust로 추정되는 물질이 많이 달라붙어 있는 형태를 보이며 매끈매끈한 구조를 동시에 확인 하였다. 이는 Rice Husk 표면에 Fibril이 감싸 있어 계면 결합에 악영향을 주는 요인으로 판단된다.

## 2. Rice Husk의 성분분석 (EDS)

Rice Husk의 전처리 전 내피의 성분분석을 실시하였다. Fig 65 결과에서와 같이 탄소의 함량이 높고 산소의 함량이 그다음 소량의 Si, 극미량의 칼륨 성분이 검출되었다. 그러나 Figure 66에서 보는 바와 같이 외피에서는 Si 성분이 대량 검출되어 이론적 배경과 마찬가지로 외피가 규소로 치밀하게 피복되어 있다는 사실을 증명하였다.

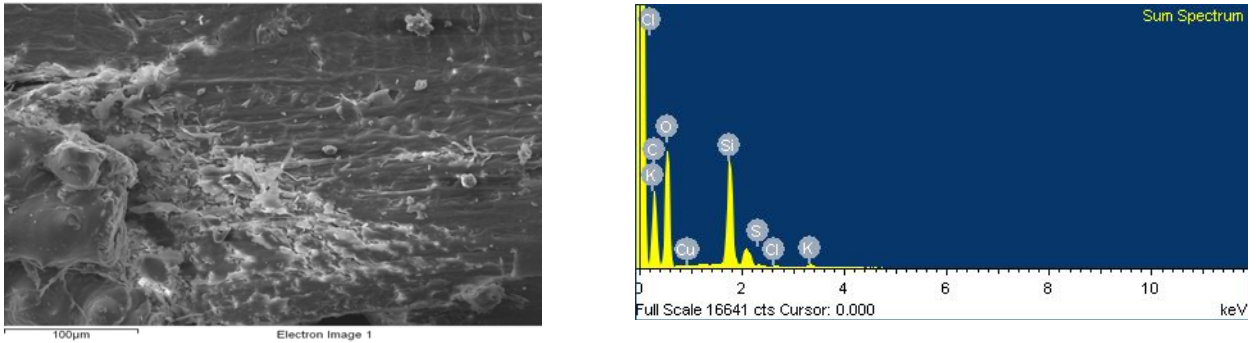


Fig 65. Rice Husk의 내피 성분분석

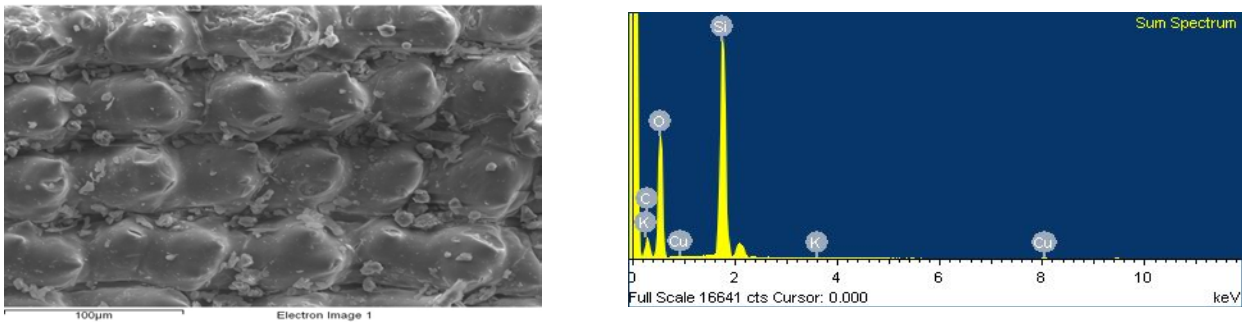


Fig 66. Rice Husk의 내피 성분분석

### 3. Rice Husk의 열무게분석(TGA) 분석

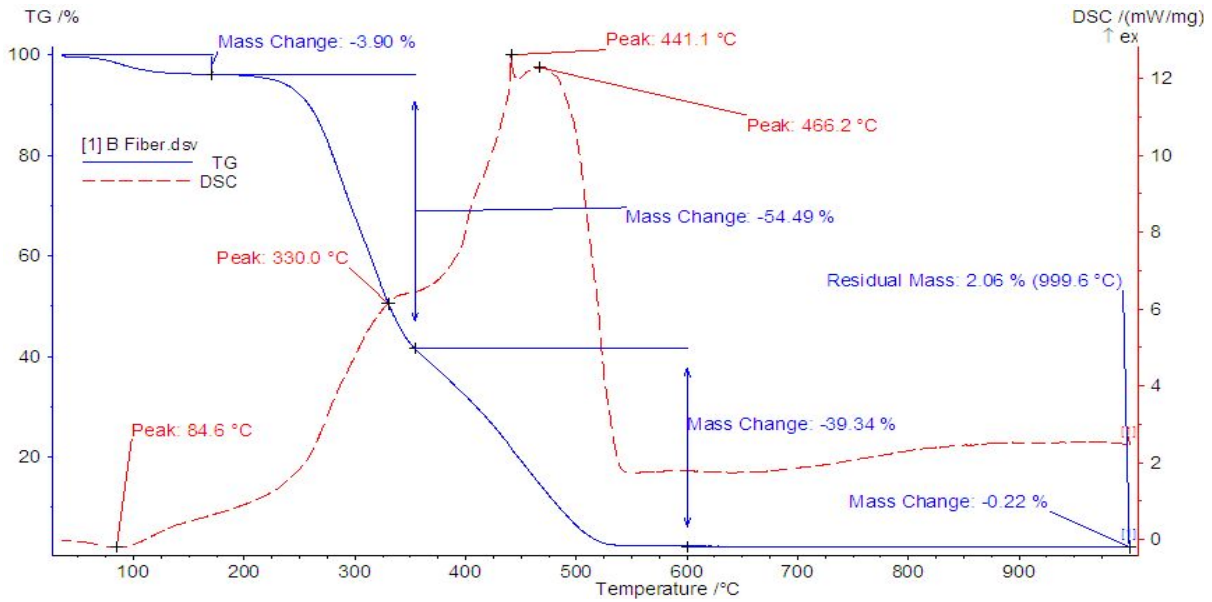


Fig 67. Rice Husk의 열무게분석 결과

Rice Husk의 대표적인 주성분은 앞에서 언급했듯이 Cellulose, Hemicellulose, Lignin이며, 결과적으로 150°C 부근에서 시료 내 휘발성분의 열분해 반응이 시작되어 급격한 무게 감소가 발생되었다. 이 온도 영역은 Hemicellulose의 열분해 반응 영역으로 시료 내 Hemicellulose의 열분해에 의한 결과로 사료된다[51-60]. 이후 300°C 부근에서는 변곡점을 확인 할 수 있었으며 이는 Hemicellulose의 열분해가 시작한 이후 Cellulose의 열분해가 연속적으로 발생한 결과라 사료된다. 최대 열분해 속도는 350°C 부근에서 나타났으며 이후 380°C 부근까지 선형적으로 열분해 속도는 감소하였다. 380°C 이후 열분해 속도는 크게 감소하였으며 이는 대부분의 Hemicellulose와 Cellulose 즉, Holo-cellulose가 열분해되어 제거된 상태에서 잔존하는 리그닌과 더불어 Holo-Cellulose의 열분해 반응 중 생성되는 소량의 Char에 의한 열분해가 진행됨에 따라 비교적 느린 무게 감소를 보이는 특성을 관찰하였다[61-68].

### 4. Rice Husk 섬유 특성 분석 결과

Rice Husk의 형태는 외피가 규소질로 피복되어 있으며, 둥글둥글한 표면구조를 가지고 있고, 내피는 일반적인 줄기 형태를 가지지만 표면은 Roughness를 가진다. 또한 내피와 외피 사이에는 공극을 포함하는 구조를 가지며 많은 Dust를 수반하는 형태를 가진다. Rice Husk의 주요 구성성분은 탄소와 산소, 규소질로 구성되어진다. 규소질은 Rice Husk의 내부보다는 외부에 많이 분포되어 있어 곰팡이 등 균사에 쉽게 뚫리지 않는 특성을 보유하고 있으며 수분은 거의 통과하지 못하므로 병충해에 견디는 저항력, 수분증발을 막아주는 역할을 하는 섬유로 분석되었다. Rice Husk의 열분해 특성은 일반적인 Cellulose(천연섬유)와 유사한 열분해 거동(150°C 이전에서는 수분의 증발로 보이는 무게 감소되며 150°C 이후에는 Hemicellulose의 열분해, 300°C 이후에는 cellulose가 열분해 되며, 380°C 이후에는 Holo-cellulose와 리그닌이 열분해 하는 특성을 보인다[69-73].

### 3절 Rice Husk 섬유보강 복합재 배합기술 연구

#### 1. 섬유크기에 따른 기계적 특성 분석

Rice Husk 복합재의 조성개발을 위하여 1차적으로 Particle Size에 따른 기계적 특성을 정량화하였다. Size는 155 $\mu\text{m}$ , 165 $\mu\text{m}$ , 198 $\mu\text{m}$ 으로 분쇄하고 Rice Husk의 Volume은 연구문헌에서 제시한 30%로 고정하여 시험하였다. 시험편은 압출방향(L), 두께방향(T)로 Sampling 하였다. 사용 장비는 주관기관에 비치된 PILOT 압출기(STS-32HS)를 통해 시제품을 제작하였고, 만능시험기는 LLOYD LR 30K로 시험되었다. 압출 온도는 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진행하였으며 기계적 특성 분석조건은 5mm/min으로 시험되었다.

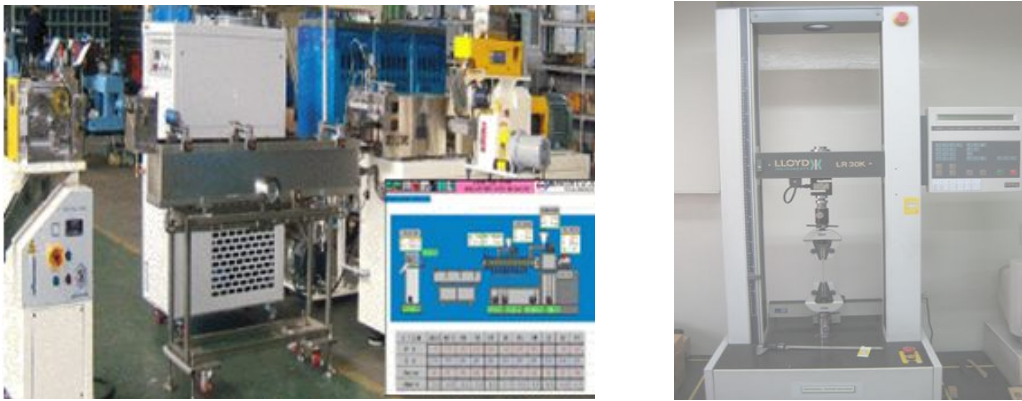
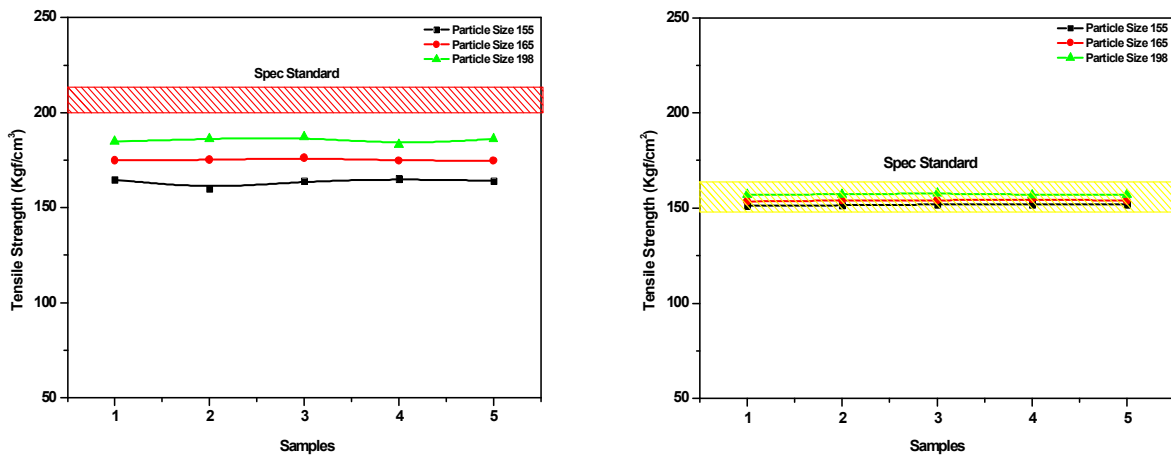
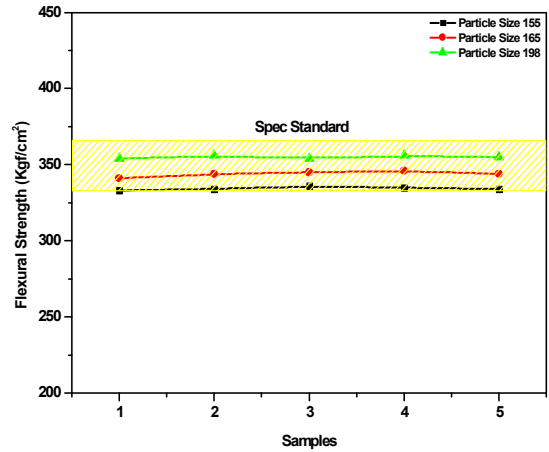
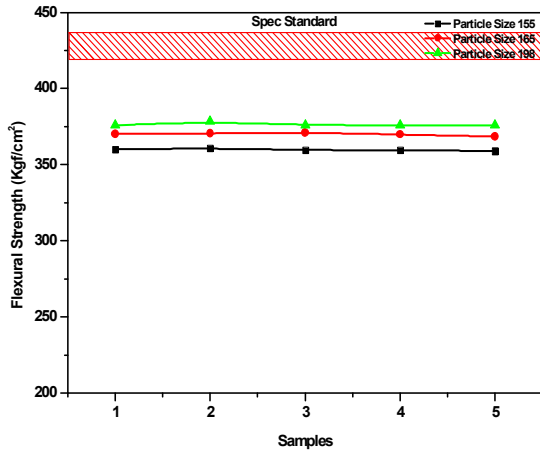


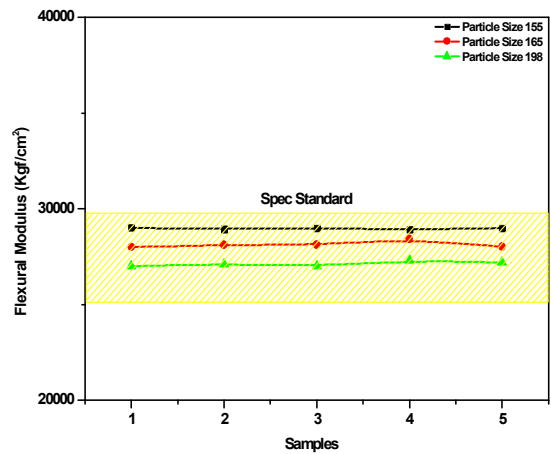
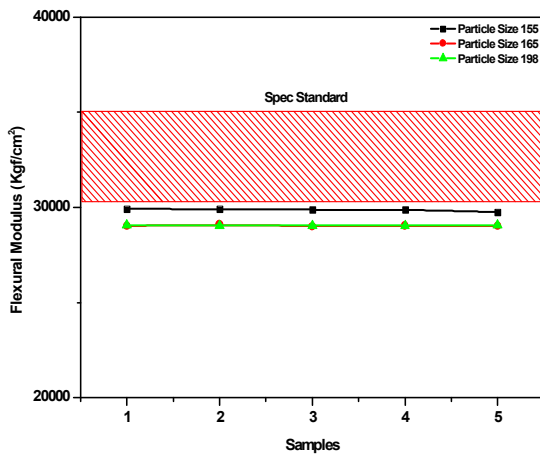
Fig 68. PILOT 압출기(좌), 만능시험기(우)



(1) L방향에(좌), T방향(우) 따른 인장강도



(2) L방향(좌), T방향(우)에 따른 굴곡강도



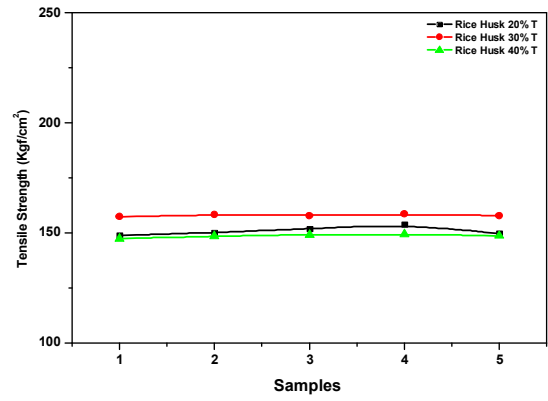
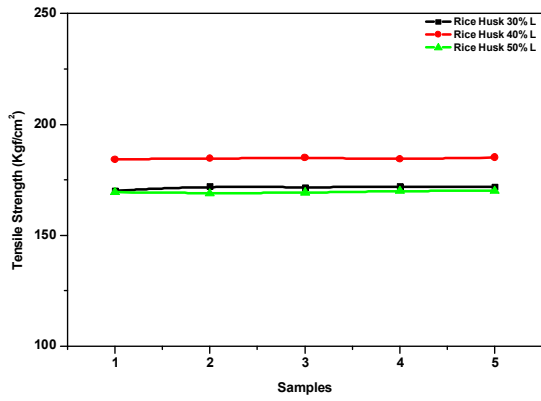
(3) L방향(좌), T방향(우)에 따른 굴곡 탄성율

Fig 69. Rice Husk 복합재의 Particle size에 따른 기계적 특성 변화

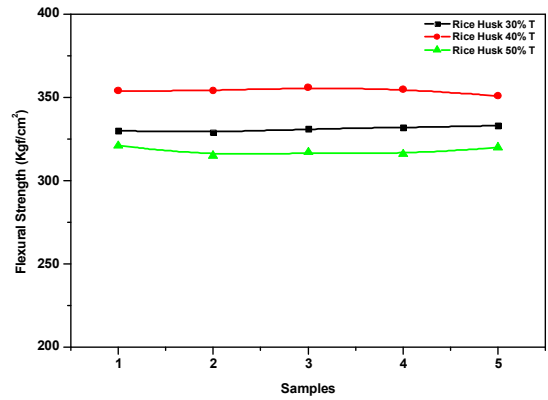
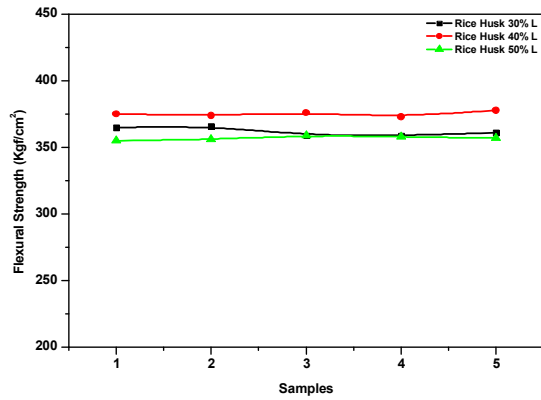
(1), (2), (3)의 빗금 친 부분은 자동차 부품소재의 규격으로 T방향(두께방향)으로는 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성율의 물성은 대략 만족하지만 L방향(길이방향)으로는 열등한 특성을 확인 할 수 있다. 주목할 것은 Particle size는 198 $\mu$ m일 때, 가장 우수한 기계적 성능을 보인다는 점이다.

## 2. Rice Husk 섬유 보강 비율에 따른 기계적 성능 분석

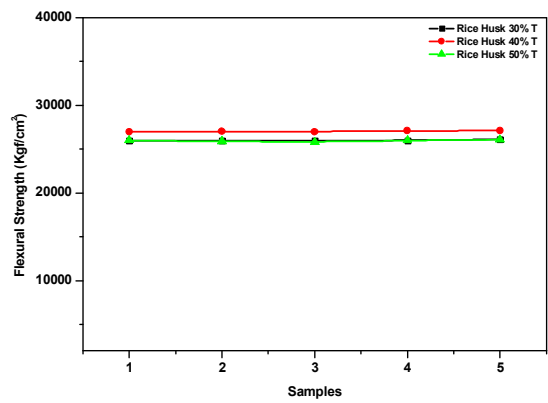
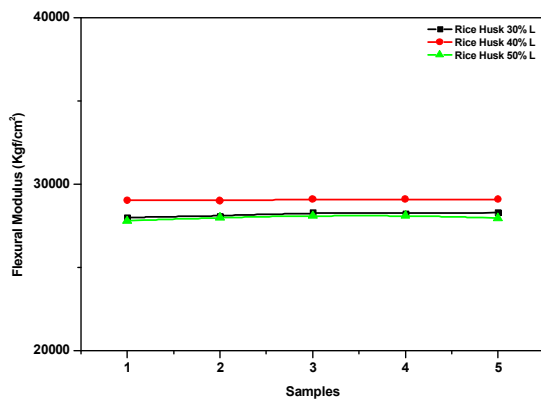
Fig 70은 Rice Husk의 Particle Size를 198 $\mu$ m으로 하고 보강비율을 각각 30%, 40%, 50%로 조절하여 압출방향 및 두께 방향으로 기계적 특성 분석을 한 결과이다. 압출방향이든 두께 방향이든 모두 자동차 부품소재 기준에는 미달하지만 198 $\mu$ m Rice 입자크기의 Rice Husk의 보강비율은 40%를 보강 했을 때, 인장강도 및 굴곡강도 굴곡탄성율이 우수함을 확인 할 수 있었다.



(1) L방향(좌), T방향(우) 따른 인장강도



(2) L방향(좌), T방향(우) 따른 굴곡강도



(3) L방향(좌), T방향(우) 따른 굴곡탄성율

Fig 70. Rice Husk 복합재의 Volume-Fraction에 따른 기계적 특성 변화

### 3. 열등한 기계적 성능 향상방안

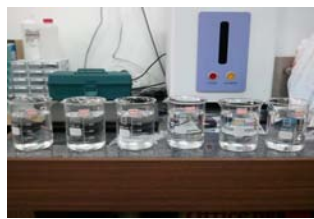
#### 가. Rice Husk 섬유의 표면개질 (Reforming)

##### (1) Rice Husk 섬유의 표면개질 순서

Rice Husk의 표면 개질을 위한 순서는 정량된 Sodium Hydroxide, Acetic acid, Silane의 수용액을 농도 각각 1.5%, 3%, 9%로 정량하고 침지하는 조건으로 개질을 하였다. 침지시간은 각각 30분, 60분, 90분으로 하고 Sampling한 후 Washing하여 진공여과장치를 이용하여 재료선별 후 건조하여 시험에 사용되었다.



① preparation



② concentration change



③ soak



④ sampling



⑤ washing



⑥ dry

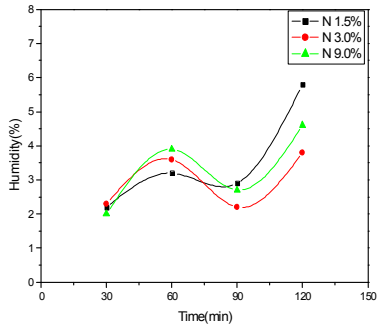
Fig 71. 표면개질 순서 및 방법

##### (2) 표면개질 후 성능비교

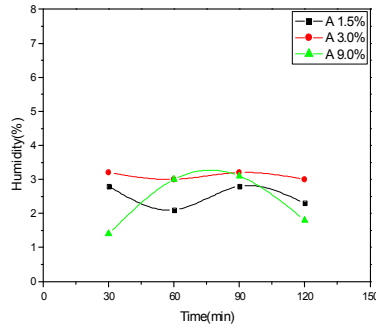
###### 가) 수분흡수율 변화

Rice Husk의 표면 개질 전 수분 흡수율은 약 7~10% 수준으로 개질재인 Sodium hydroxide, Acetic acid, Silane으로 농도 1.5%, 3%, 9%로 각각 30분 60분, 90분 처리한 후 수분흡수율 측정(Kett Co. FD-600, 한양소재(주))을 실시하였다. Fig 72에서 보는 바와 같이 모두 수분흡수율이 30~70% 가량 감소된 4.3%수준으로 확인되었다. 그 중 Sodium hydroxide 처리 시료는 개질재의 농도와 시간이 길어질수록 수분흡수율은 증가된 경향을 확인 할 수 있었다. 이 결과는 Cellulose의 파괴가 이루어진 결과로 사료된다. 이 결과로 말미암아 개질의 시간은 30분이 적당한 결과로 판단하였다.

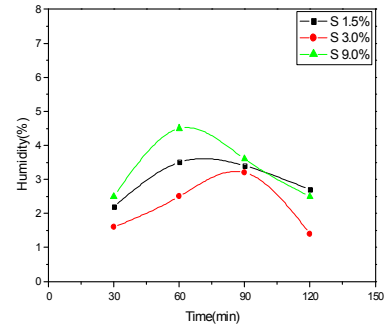




(a) Sodium Hydroxide



(b) Acetic acid

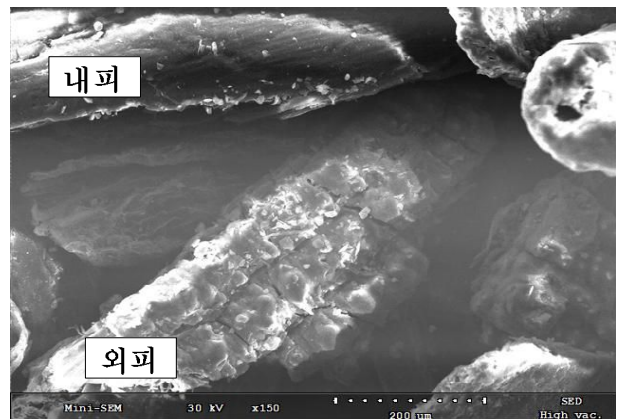
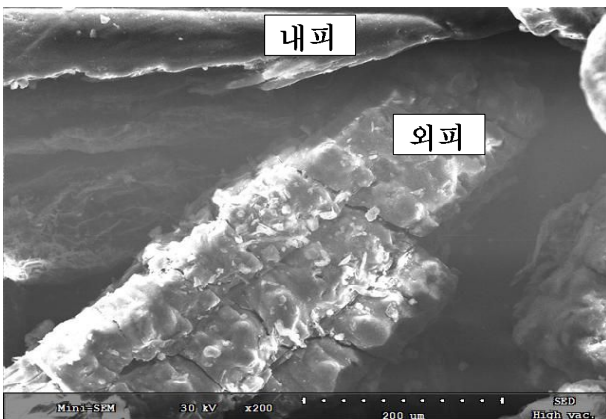


(c) Silane

Fig 72. Rice Husk의 표면개질 농도 및 시간에 따른 수분 흡수율 변화

(나) 형태학적 변화

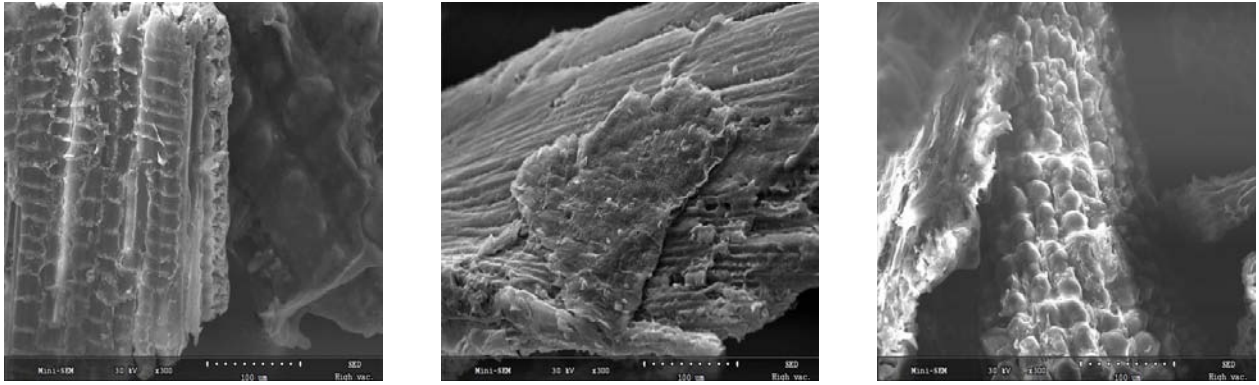
Fig 73에서는 전처리를 하지 않은 Rice Husk의 내피 및 외피의 Mini-SEM 사진이다. 문헌조사에서와 같이 외피는 동글동글한 표면을 가지고 있고 Dust로 판단되는 물질이 많이 묻어 붙어 있는 형태를 보인다. 그러나 내피는 불균일한 Roughness를 가지며 내피와 외피사이에는 공극을 포함하는 구조를 가지고 있다.



(1) Outer Surface of Rice Husk



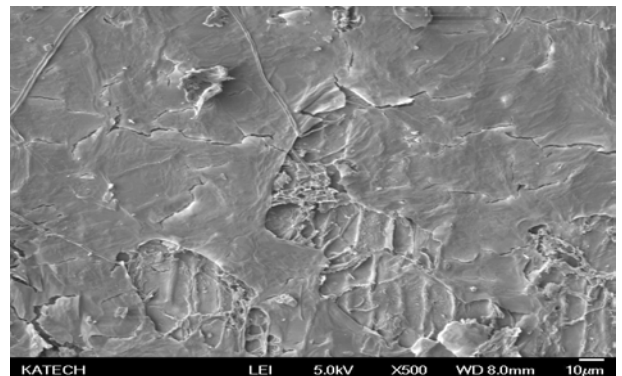
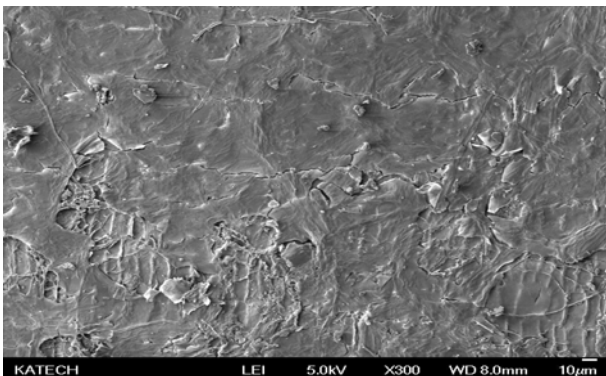
(2) Inner Surface of Rice Husk



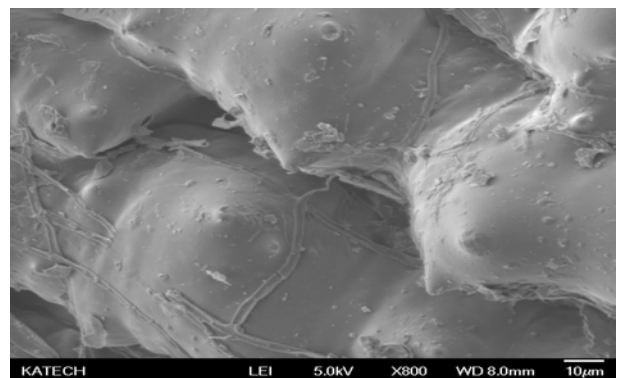
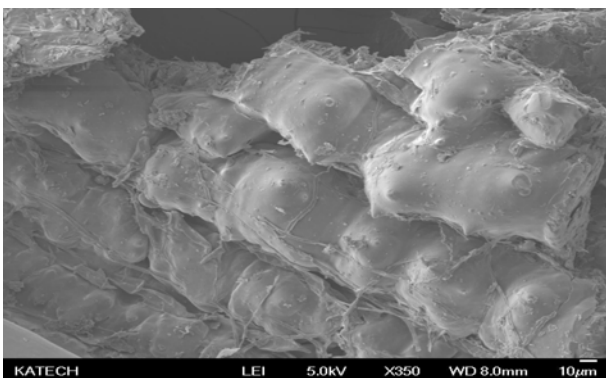
(3) 전처리 후 Rice Husk의 표면 분석 (좌) Acetic acid (중) Silane (우) NaOH

Fig 73. Mini-SEM으로 촬영한 Rice Husk

Fig 74는 FE-SEM으로 촬영한 표면사진이다. 내피에서는 Mini-SEM 결과와 유사하게 표면이 Linear 형태로 이루어져 있으며 흡사 식물의 줄기 속 단면과 비슷한 모습을 보이고 있다. 외피에서는 일정하게 동글동글한 표면을 선명하게 확인 할 수 있었다. 정량적으로 정확하게 판단 할 수 없지만 Dust로 추정되는 물질이 많이 달라붙어 있는 형태를 보이며 매끈매끈한 구조를 동시에 확인 하였다. 이는 Rice Husk 표면에 Fibril이 감싸 있어 계면 결합에 악영향을 주는 요인으로 판단된다[74-76].



(1) Inner Surface of Rice Husk



(2) Outer Surface of Rice Husk

Fig 74. Inner & Outer Surface of Rice Husk

Fig 75에서는 NaOH 전처리에 따른 표면 변화를 확인하기 위하여 FE-SEM을 통해 관찰하였다. 전처리 전 형태보다 조금 둥글 둥글한 모양이 깨끗해졌으나 Dust 혹은 Si 분해 산물로 보이는 물질이 둥글둥글한 골 사이에 위치한 형태를 보인다.

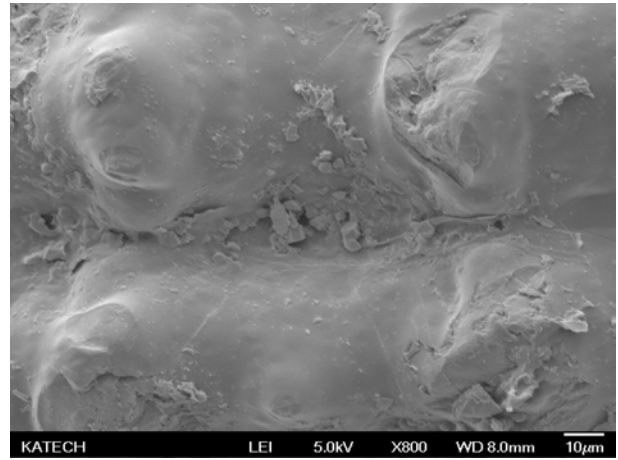
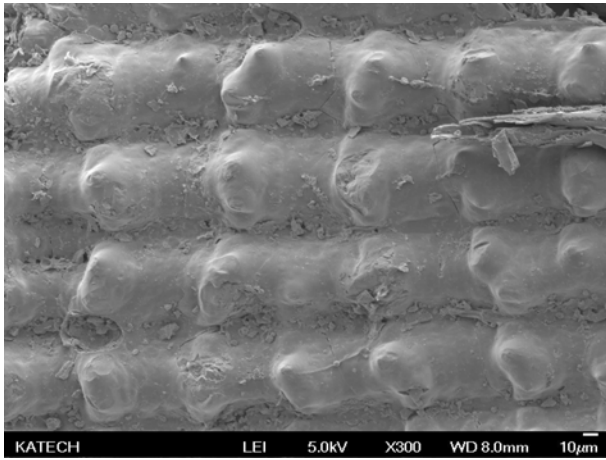


Fig 75. NaOH (1.5%, 30min처리) 전처리에 따른 Rice Husk의 형태

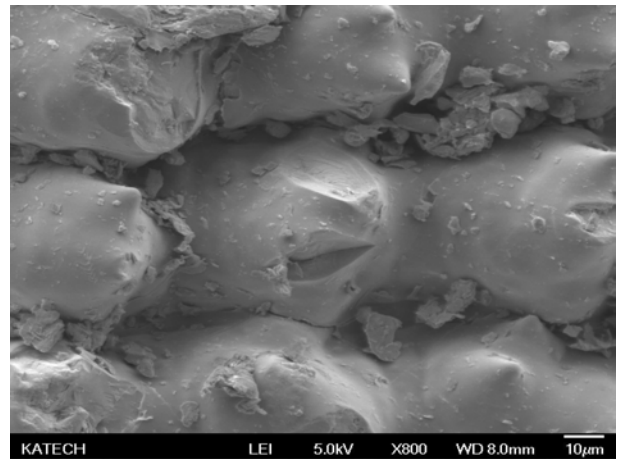
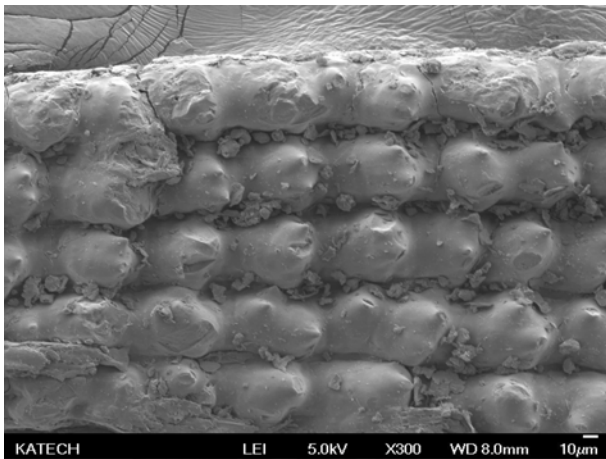


Fig 76. Acetic acid (1.5%, 30min 처리) 전처리에 따른 Rice Husk의 형태

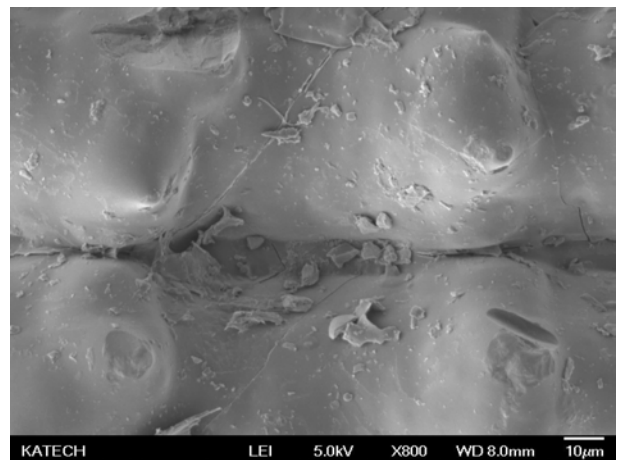
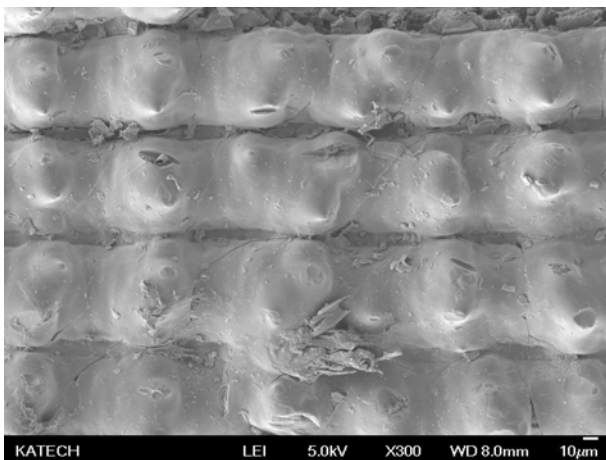


Fig 77. Silane (1.5%, 30min 처리) 전처리에 따른 Rice Husk의 형태

Fig 76은 Acetic acid 전처리(1.5%, 30min 처리) 후 전자현미경 사진이다. NaOH 전자현미경 사진보다 동글동글한 모양이 뾰족한 특성을 나타내고 있다. 그리고 뾰족한 끝부분은 어느 정도 손상된 형태를 가지고 있다. 또한 NaOH 처리보다 많은 Dust 혹은 Si 분해산물이 많아 기질과 결합 할 때 방해요인으로 작용 할 수 있는 요건이 크며 계면 결합이 약해지는 요인이 됨으로 Acetic acid 처리는 적절한 전처리 방법이 될 수 없다고 판단된다[77-81].

Fig 77은 Silane 전처리(1.5%, 30min 처리) 후 전자현미경 사진으로 전체적으로 표면 상태는 전반적으로 양호한 형태를 지니고 있으나 자세히 보면 동글동글한 부분과 골 사이에 균열이 발생함에 따라 Rice Husk의 강도가 떨어지는 결과를 초래하며 Hole 과 Crack양이 많아지면서 계면결합에 많은 영향을 줄 수 있으리라 판단된다[82-84].

### (다) 성분 변화 분석

표면 개질을 하지 않은 Rice Husk의 상태는 표면에 많은 이물이 존재하였다. 그러나 Fig 78에서 보는 바와 같이 Sodium Hydroxide 1.5%로 개질 하였을 때는 상당량의 이물이 제거 된 형태를 보여주고 있으며 주성분은 탄소, 산소, 규소이었다. 그러나 개질 후 Si성분이 정량적으로 40%가량 제거된 특성을 확인 할 수 있었다.

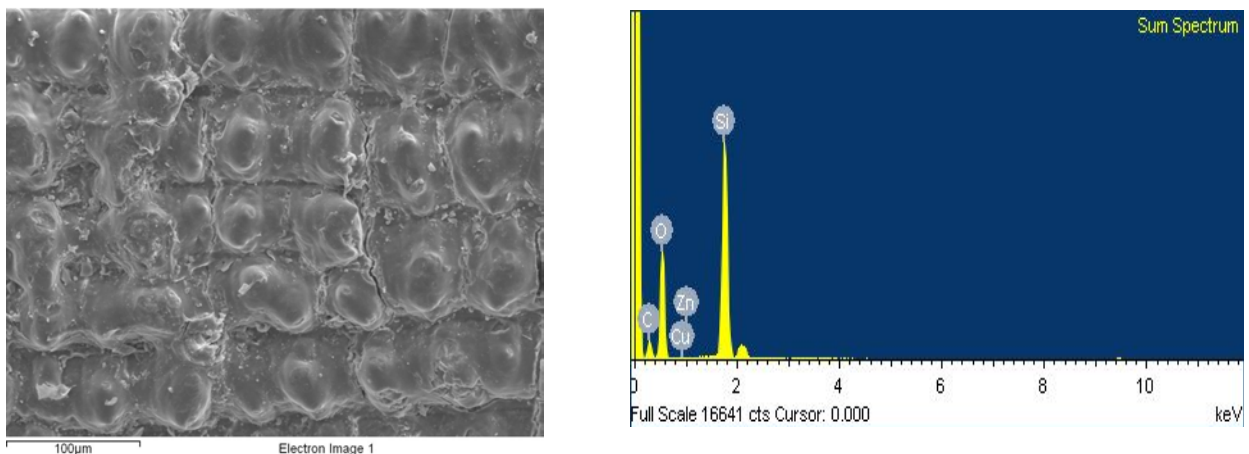


Fig 78. Sodium Hydroxide 표면개질 후 Rice Husk의 성분 분석 결과

Acetic acid 개질 후에는 외피의 형상이 비교적 깨끗하게 관찰 되지만 전처리에 따른 형태가 불안정해지며 미세균열이 발생되며, Si 성분은 여전히 제거되지 않아 효과적인 개질 방법이 아닌 것으로 판단하였다.

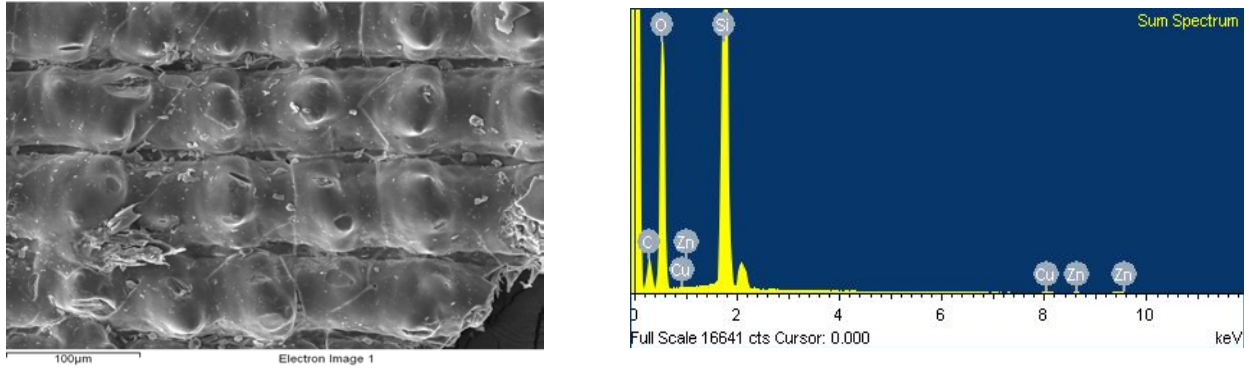


Fig 79. Acetic acid 표면개질 후 Rice Husk의 성분 분석 결과

Silane으로 개질된 Rice Husk의 표면은 많은 균열을 동반하면서 Si 성분이 제거되지 않은 특성으로 볼 때, 기질과 계면 결합력이 저하되는 특성이 내포되어 있는 형태를 보여주고 있다.

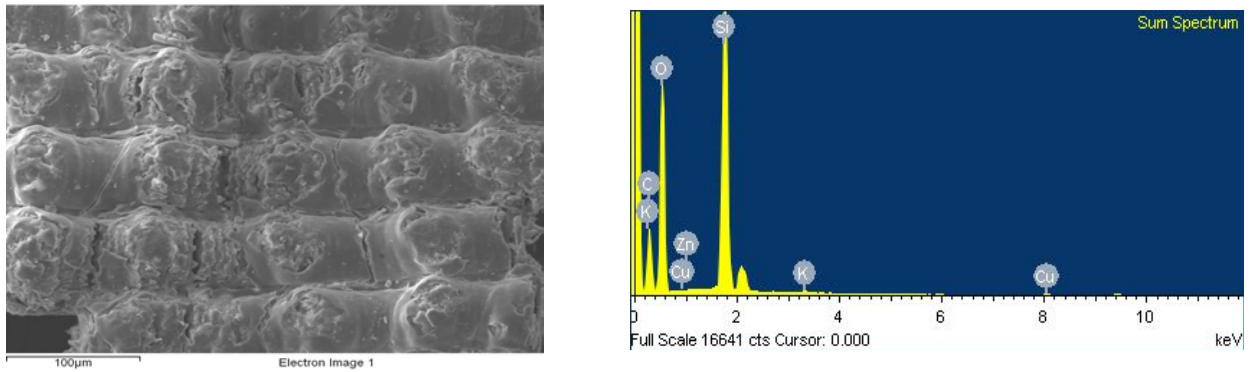


Fig 80. Silane 표면개질 후 Rice Husk의 성분 분석 결과

결과적으로 Table 35에서 보는 바와 같이 개질 후 Silane 용액이 양호한 결과를 보이고 있으나 Rice Husk의 표면에 Crack이 유발되어 섬유자체의 강성을 떨어뜨리며 추후에는 Rice Husk와 기질간의 계면 결합력이 약화되어 물성의 하락이 예상되므로 최적의 개질재는 NaOH로 한정하였다.

Table 35. Rice Husk의 화학적 전처리 전후 성분 분석 결과

Element	Inner		Outer		NaOH		Acetic acid		Silane	
	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
C K	44.39	53.72	25.08	34.37	25.29	28.81	16.98	24.53	33.29	43.23
O K	45.01	40.89	49.08	50.50	49.70	52.97	51.80	56.18	47.11	45.92
Si K	9.82	5.08	25.70	15.06	20.00	18.22	23.22	19.29	19.37	10.76
S K	0.17	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl K	0.11	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
K K	0.50	0.18	0.14	0.06	-	-	-	-	0.23	0.09

(라) 표면개질 조건에 따른 열무게감소 분석 변화

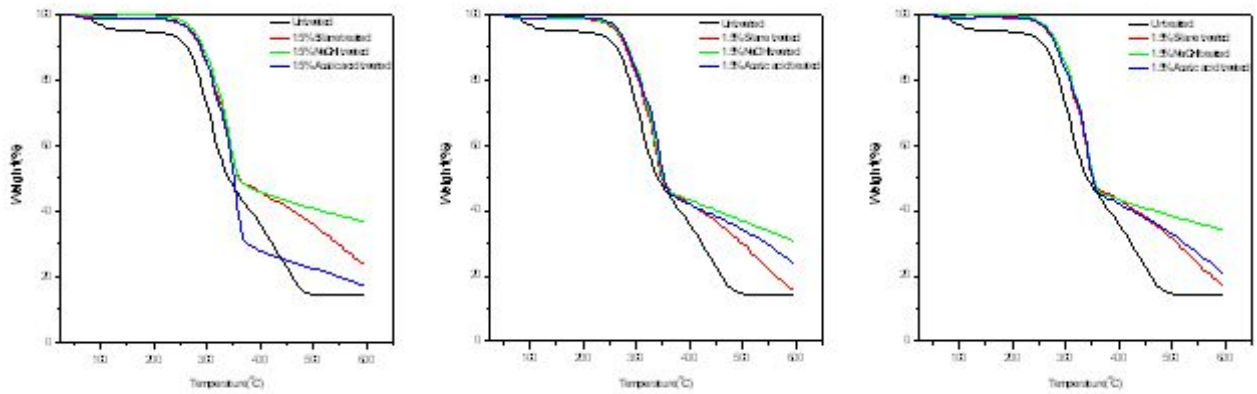


Fig 81. 1.5%농도에서 개질 시간에 따른 Rice Husk의 열분해 특성

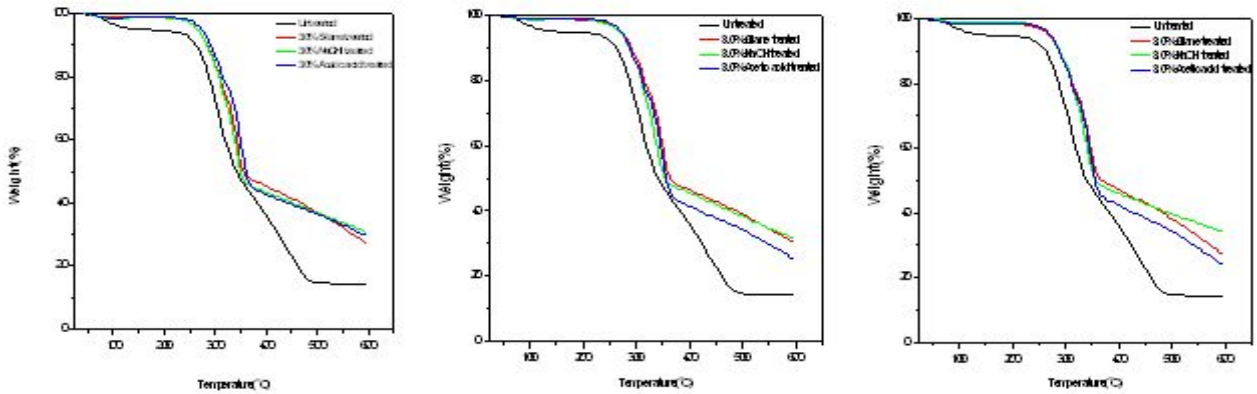


Fig 82. 3%농도에서 개질 시간에 따른 Rice Husk의 열분해 특성

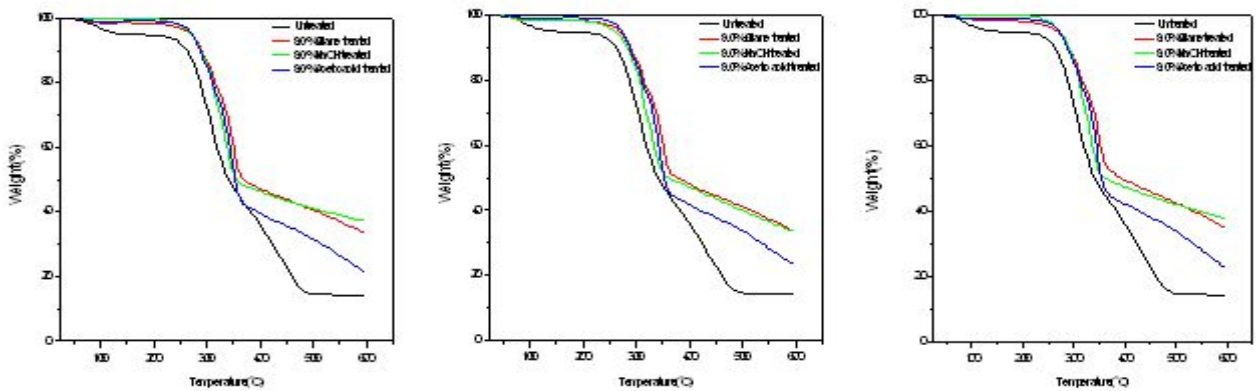
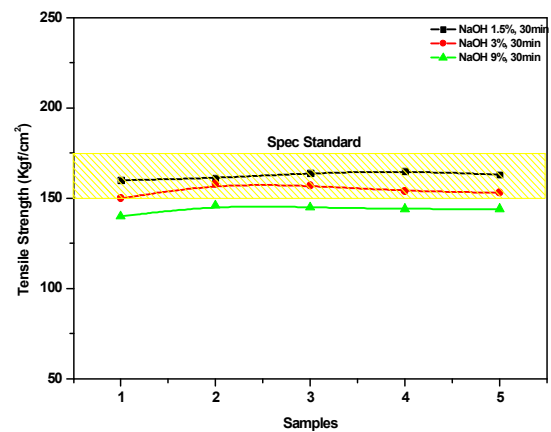
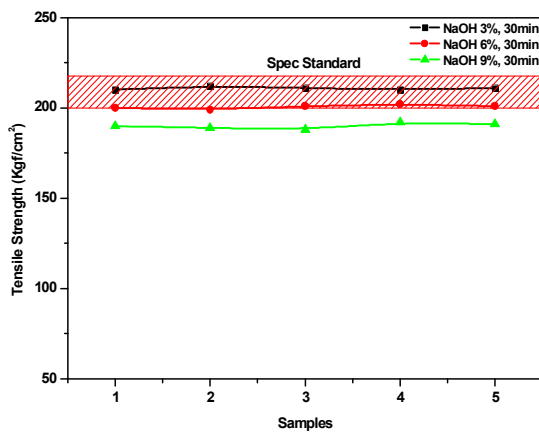


Fig 83. 9% 농도에서 개질 시간에 따른 Rice Husk의 열분해 특성

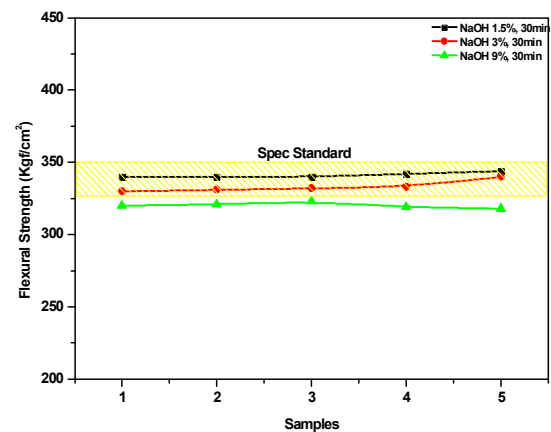
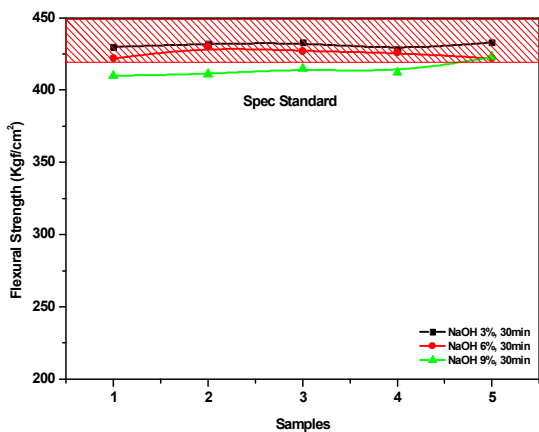
Fig 81, Fig 82, Fig 83은 Sodium Hydroxide, Acetic acid, Silane의 개질재를 통하여 각각 1.5%, 3%, 9%일 때 개질 시간에 따른 열분해 특성 결과이다. 150°C 부근에서 시료 내 휘발성분

의 열분해 반응이 시작되어 급격한 무게 감소가 발생되었다. 이 온도 영역은 Hemicellulose의 열분해 반응 영역으로 시료 내 Hemicellulose의 열분해에 의한 결과로 사료된다[85-88]. 이 후 300℃ 부근에서는 변곡점을 확인 할 수 있었는데 이는 Hemicellulose의 열분해가 시작한 이후 Cellulose의 열분해가 연속적으로 발생한 결과라 사료된다[89]. 최대 열분해 속도는 350℃부근에서 나타났으며 이후 380℃ 부근까지 선형적으로 열분해 속도는 감소하였다. 380℃ 이 후 열분해 속도는 크게 감소하였으며 이는 대부분의 Hemicellulose와 Cellulose 즉, Holo-cellulose가 열분해되어 제거된 상태에서 잔존하는 리그닌과 더불어 Holo-cellulose의 열분해 반응 중 생성되는 소량의 Char에 의한 열분해가 진행됨에 따라 비교적 느린 무게 감소를 보인다고 판단하였다. 열분해 곡선에서 확인 할 수 있는 것은 Acetic acid, Silane은 전처리 농도 및 시간에 따른 열분해 속도가 가속화 되는 반면 NaOH 1.5% 농도에서 30분간 처리 한 시료에서는 적당한 열분해 특성을 보여주고 있고 형태학적으로 안정한 분포를 보여주고 있어 결과적으로 열분해 특성은 NaOH 1.5%농도, 처리시간 30분으로 설정하였다. 최종적으로 표면 개질 방법은 수분흡수율, 형태학적, 화학적 성분, 열분해 특성을 고려하여 최적의 개질 방법은 Sodium Hydroxide로 결정하였으며 기계적 물성 향상에 도움을 주리라 판단하였다.

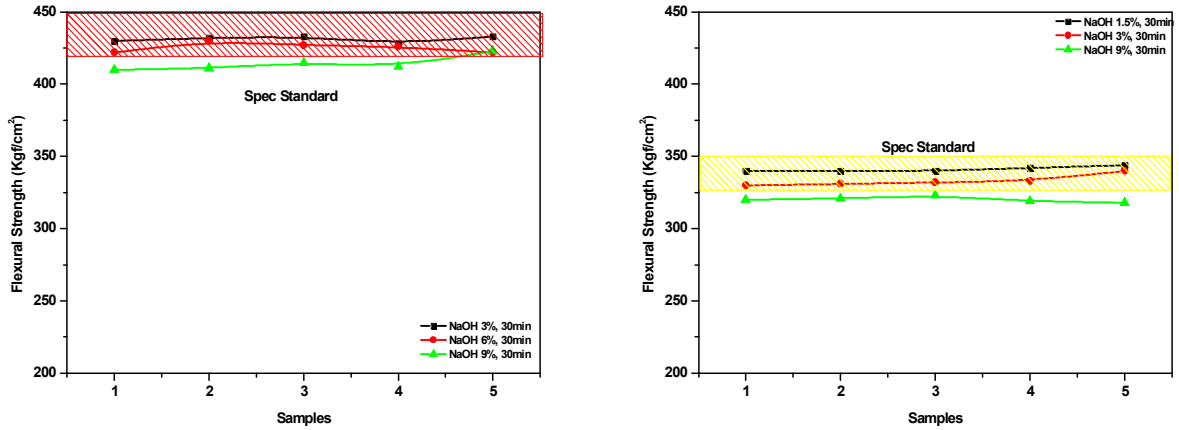
#### 나. 개질방안 결과와 함량 크기를 조합한 시제품의 기계적 특성 분석



(1) L방향(좌), T방향(우) 따른 인장강도



(2) L방향(좌), T방향(우) 따른 굴곡강도

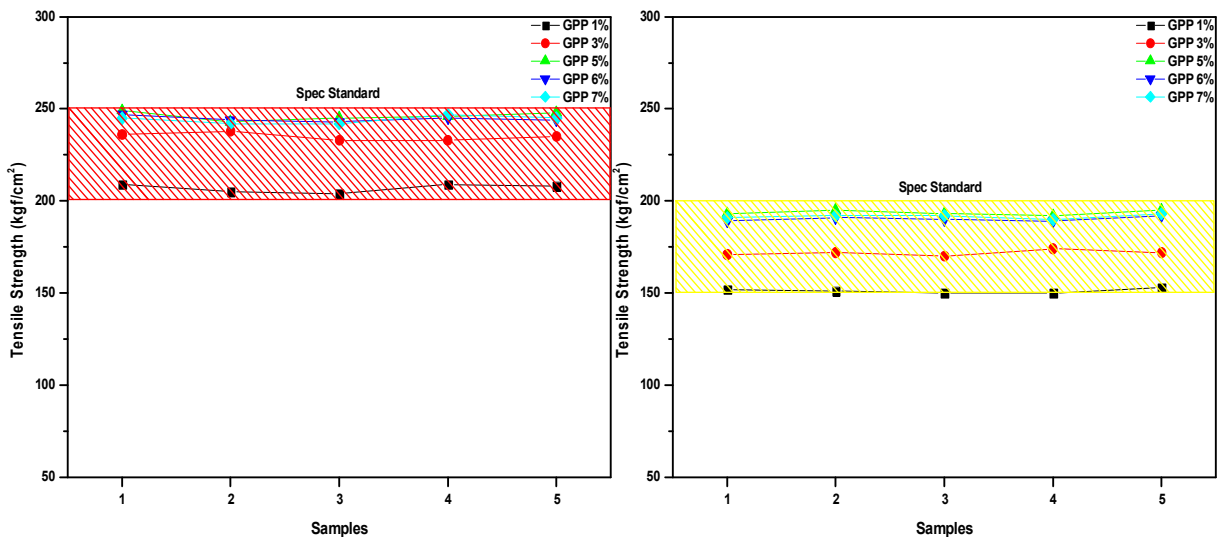


(3) L방향(좌), T방향(우) 따른 굴곡탄성을

Fig 84. Sodium Hydroxide 개질에 따른 기계적 성능 변화(압출방향 및 두께 방향)

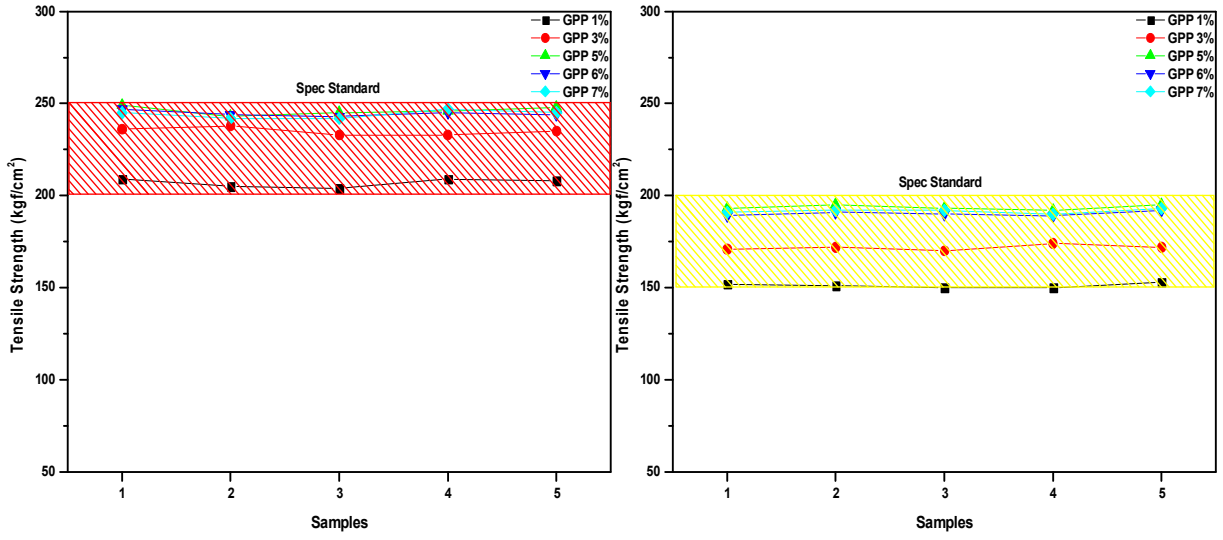
Fig 84는 Rice Husk의 표면 개질을 통해 크기(198 $\mu$ m) 및 함량(40%)에 따른 기계적 특성 결과이다. 개질재의 농도는 각각 1.5%, 3%, 9%이었으며 처리시간은 30분으로 한정하였다. (1), (2), (3) 결과에서 모두 1.5% 농도에서 우수한 기계적 성능이 구현되는 것을 확인하였다. 그러나 개질재의 농도가 높을수록 자동차 Material standard에는 부족한 특성을 보임에 따라 Resin과 Rice Husk의 계면 결합력의 추가 향상이 불가피 한 상태라고 판단하였다.

다. 개질 및 상용화제 첨가에 따른 기계적 특성

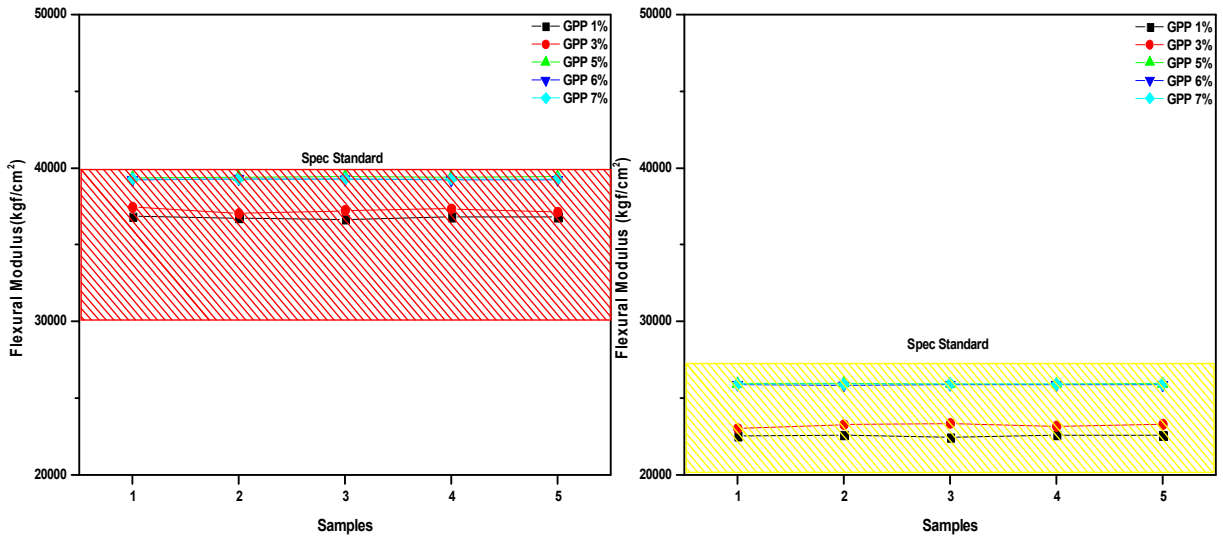


(1) L방향(좌), T방향(우) 따른 인장강도





(2) L방향(좌), T방향(우) 따른 굴곡강도

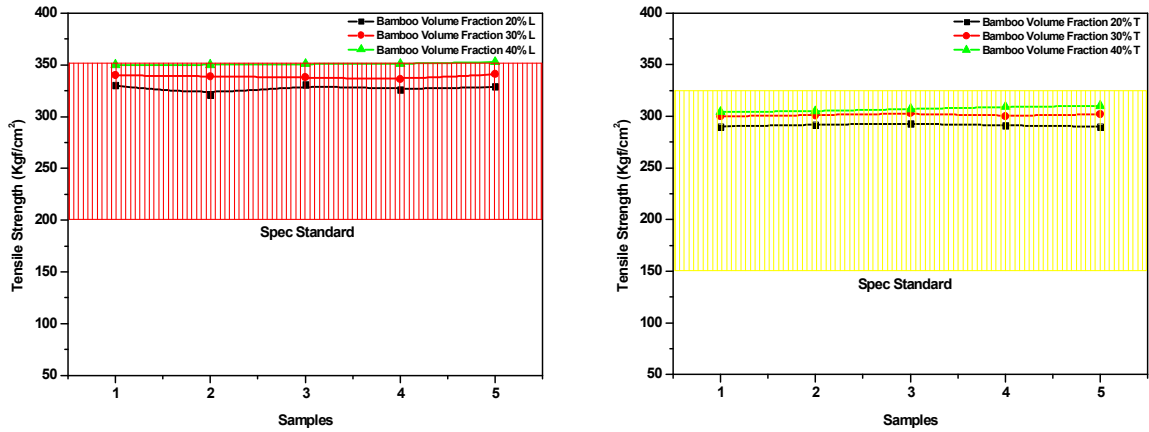


(3) L방향(좌), T방향(우) 따른 굴곡탄성율

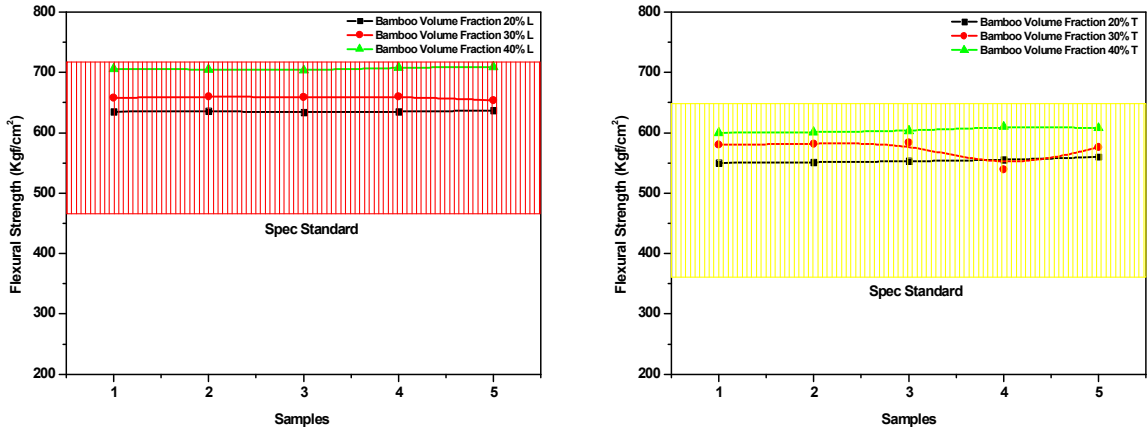
Fig 85. Coupling agent 첨가에 따른 기계적 성능 변화

Fig 85는 Rice Husk의 입자크기를 198 $\mu$ m으로 하고 Sodium Hydroxide 개질재로 1.5%농도로 30분간 처리한 시료에 Coupling agent(호남 석유화학 CM1120)를 각각 1%, 3%, 5%, 6%, 7%를 첨가하여 기계적 특성 변화를 관찰한 결과이다. 길이방향(L), 두께방향(T) 모두 자동차 부품소재 규격에 20~40%상위하는 결과를 나타내 주고 있다. 물성수준은 Coupling agent 1% < Coupling agent 3% < Coupling agent 5%의 결과로 나타났으며, Coupling agent 5%, 6%, 7%는 유사한 결과를 나타냈다. Coupling agent의 첨가량이 증가 할수록 기계적 물성이 증가되는 경향을 나타냈다.

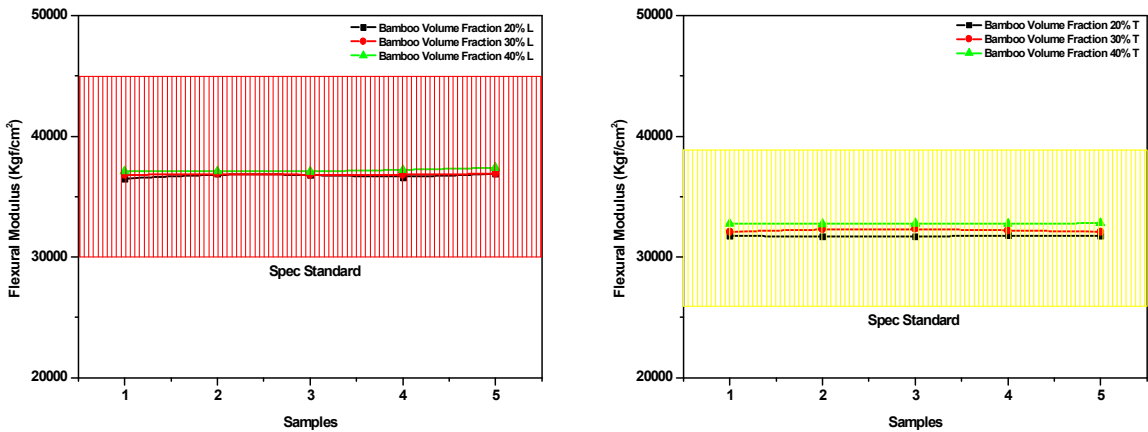
라. 친환경적 기계적 물성 향상을 위한 Bamboo 섬유 첨가에 따른 기계적 특성



(1) L방향(좌), T방향(우) 따른 인장강도



(2) L방향(좌), T방향(우) 따른 굴곡강도



(3) L방향(좌), T방향(우) 따른 굴곡탄성율

Fig 86. Bamboo 섬유 첨가에 따른 기계적 성능 변화

Fig 86은 Rice Husk를 표면 개질 하지 않고 Bamboo 섬유(400 $\mu$ m)의 추가 처방으로 기계적 물성의 향상 수분을 확인하기 위한 결과이다. Bamboo 섬유의 보강율이 20%일 때부터 자동차 기준에 상회하는 결과를 보이고 있다. 그러나 첨가량이 많아질수록 물성은 증가되는 현상을 확인할 수 있었다. 결과적으로 Bamboo 섬유는 물성증진에 큰 도움이 될 수 있음을 확인하였고 Bamboo 섬유는 Rice Husk Volume 40%중의 40%가 첨가되었을 시 가장 우수한 기계적 물성이 구현됨을 확인하였다.

#### 4. 1차년도 최적 배합기술 결론

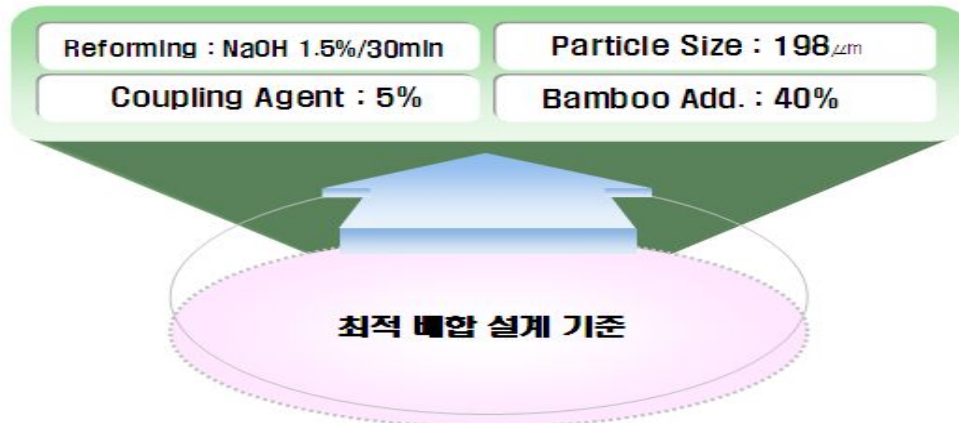


Fig 87. Rice Husk 보강 복합재료의 최적 배합 조건

Rice Husk 복합재료의 최적 배합조건은 Fig 87에서 보는 바와 같이 Particle Size는 198 $\mu$ m, Volume-Fraction은 40%로 했을 시 물성 증진방안은 첫 번째로 Rice Husk의 표면 개질방법으로 NaOH(Sodium Hydroxide)개질로 1.5%의 농도로 30분간 처리하는 방법이 물성증진에 도움이 되고, Coupling agent는 5% 첨가 했을 시, Bamboo 섬유는 Rice Husk 보강율 대비 40%수준을 첨가 했을 시 가장 우수한 물성이 실험적으로 검증되었다.

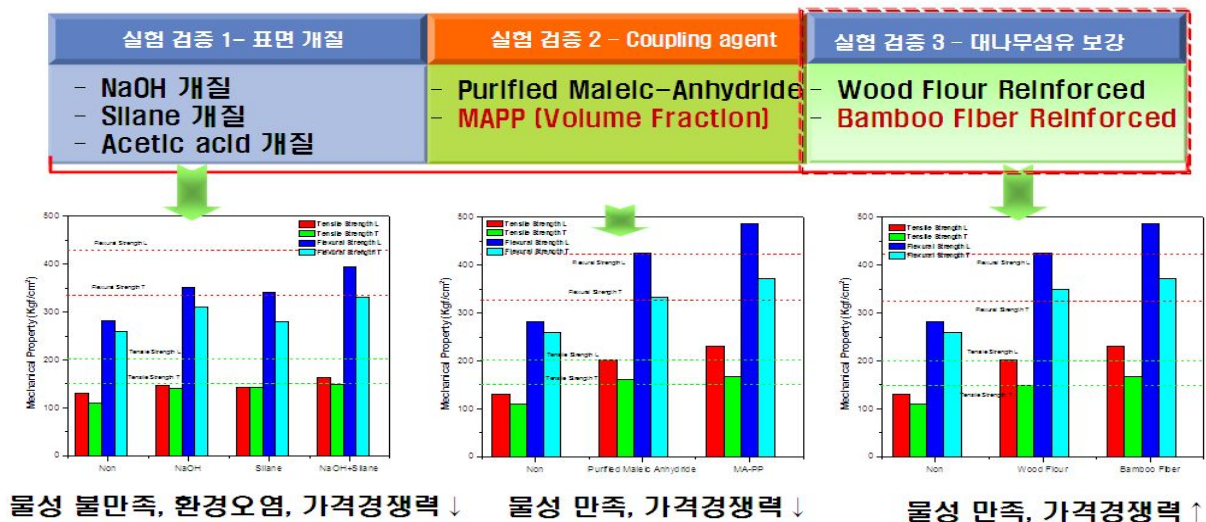


Fig 88. Rice Husk 복합재의 물성증진 방안 및 경제성 검토

그러나 Rice Husk의 화학약품을 통한 표면 개질 방법은 환경오염을 불러일으키며, 가격 경쟁력이 떨어지는 단점을 보유하고, Coupling agent는 물성은 만족하지만 가격 경쟁력이 떨어진다. 그러나 Bamboo 섬유와의 혼합은 물성 만족 및 가격 경쟁력도 향상 할 수 있는 중요한 발견임과 동시에 국산화 소재의 시작이라 하겠다.

## 4절 자동차 기준 자체 분석 시험

### 1. 적용 범위 및 종류

MS 361-13 규격은 자동차 Material Standard로 천연충진제가 함유된 Polypropylene Sheet에 대한 품질 기준으로 종류는 A type에 해당한다.

종 류	천연충진제 함량	용도
Type A	50±5%	P/Tray, D/Trim, C/Shelf 등
Type B	20±3%	Side Trim, Back Trim 등

### 2. 시험 항목 및 기준

시험 항목		Type A
비중		1.1 ± 0.02
인장강도 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	세로	200 이상
	가로	150 이상
굴곡강도 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	세로	430 이상
	가로	330 이상
굴곡탄성율 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	세로	30,000 이상
	가로	21,000 이상
VICAT (℃)		158℃ 이상
수분흡수율 (%)		2 이하
치수안정성 (%)	침지	0.1 이하
	침지 후 내열	0.2 이하
	내열	0.3 이하
파열강도(Kgf/cm <sup>2</sup> )		15 이상
연소성 (mm/min)		80 이하
냄새 (급)		4 이상

### 3. 시험 방법

#### 가. 비중

비중은 73.4°F(23°C)에서 주어진 용적의 원료의 무게와 같은 온도에서 같은 용적의 물의 무게의 대한 비율로서 표시하는 결과로 천연충진제가 보강된 천연섬유 복합재의 비중 측정규격은 ASTM D 792 방법에 의거하여 측정된다(자동차 부품소재용).

Table 36. 시료형태에 따른 비중 측정방법

	방법 A	방법 B
시료형태	sheet, rod, tube	powder, flake, pellet
계산법	$a / [(a+w)-b]$ a: 공기 중 시료의 무게 b: 물속에서의 시료, 시료부착용 와이어 무게 w: 물에 잠긴 전체 무게	$a / (b+a-m)$ a: 공기 중 시료의 무게 b: 병(비중측정용)무게 병에 담겨있는 물의 무게 m: 병과 병에 담겨있는 물 시료의 무게
	성형품 조각을 가는 와이어에 걸쳐 무게를 측정 후 물속에 넣어서, 물속에서 다시 무게를 잰다. 여기에서 얻어진 무게 차이로 밀도를 계산할 수 있다.	5g의 powder나 pellet을 이미 측정된 고온의 용적에 넣고, 73.4°F에서 무게와 용적 차이로 비중을 계산한다.

#### 나. 인장강도 및 신율

Bar 시편을 만능재료시험기에 장착하여 시편의 양끝을 일정한 속도로 당긴다. 이때 하중이 시편에 가해지면서 응력이 변형에 대하여 자동으로 도시되어 수지의 물성을 평가한다. ASTM D 638 시험 방법에서는 비강화 및 강화 플라스틱의 인장특성을 구하기 위한 시험으로 아령형, 막대형, 튜브형 시편에 적용된다. 구하는 재료의 특성은 인장강도(Tensile Strength), 파단신율(Strain at Failure) 및 모듈러스(Modulus) 등이다. 플라스틱의 기계적 특성은 특정 첨가물에 의해 극적인 변화를 보이기도 하며 강도, 연성, 인성 등이 주요한 성질이다. 다른 많은 재료들과 마찬가지로 정확한 연신율을 측정하기 위하여 신율계를 사용한다. 플라스틱의 응력 대 연신율 선도에 는 선형 탄성 구간 뿐 만 아니라 비선형 소성 구간도 나타나게 된다. 그러나 선형 구간인 탄성 영역은 아주 작은 변형이 발생하며 이 구간에서 모듈러스를 구해야 하기 때문에 고분해능의 신율계가 필요하다. 일반적으로 분해능이 높은 신율계는 측정 범위가 제한되어 있고 시험 도중에 제거되어야 한다. 첨단 비디오 신율계(AVE)나 표준 비디오 신율계(SVE)와 같은 비접촉식 신율계(Non-contacting extensometers)를 사용하면 고해상도를 유지할 수 있을 뿐만 아니라 대부분의 플라스틱 인장 시험에서 파단 시까지 신율을 측정할 수 있다.

Table 37. ASTM D 638 Sample Size (Type 1)

Dimensions (see drawings)	7 (0.28) or under		Over 7 to 14 (0.28 to 0.55), incl	4 (0.16) or under		Tolerances
	Type I	Type II	Type III	Type IV <sup>B</sup>	Type V <sup>C,D</sup>	
W—Width of narrow section <sup>E,F</sup>	13 (0.50)	6 (0.25)	19 (0.75)	6 (0.25)	3.18 (0.125)	±0.5 (±0.02) <sup>B,C</sup>
L—Length of narrow section	57 (2.25)	57 (2.25)	57 (2.25)	33 (1.30)	9.53 (0.375)	±0.5 (±0.02) <sup>C</sup>
WO—Width overall, min <sup>G</sup>	19 (0.75)	19 (0.75)	29 (1.13)	19 (0.75)	...	+ 6.4 (+ 0.25)
WO—Width overall, min <sup>G</sup>	...	...	...	...	9.53 (0.375)	+ 3.18 (+ 0.125)
LO—Length overall, min <sup>H</sup>	165 (6.5)	183 (7.2)	246 (9.7)	115 (4.5)	63.5 (2.5)	no max (no max)
G—Gage length <sup>I</sup>	50 (2.00)	50 (2.00)	50 (2.00)	...	7.62 (0.300)	±0.25 (±0.010) <sup>C</sup>
G—Gage length <sup>I</sup>	...	...	...	25 (1.00)	...	±0.13 (±0.005)
D—Distance between grips	115 (4.5)	135 (5.3)	115 (4.5)	65 (2.5) <sup>J</sup>	25.4 (1.0)	±5 (±0.2)
R—Radius of fillet	76 (3.00)	76 (3.00)	76 (3.00)	14 (0.56)	12.7 (0.5)	±1 (±0.04) <sup>C</sup>
RO—Outer radius (Type IV)	...	...	...	25 (1.00)	...	±1 (±0.04)

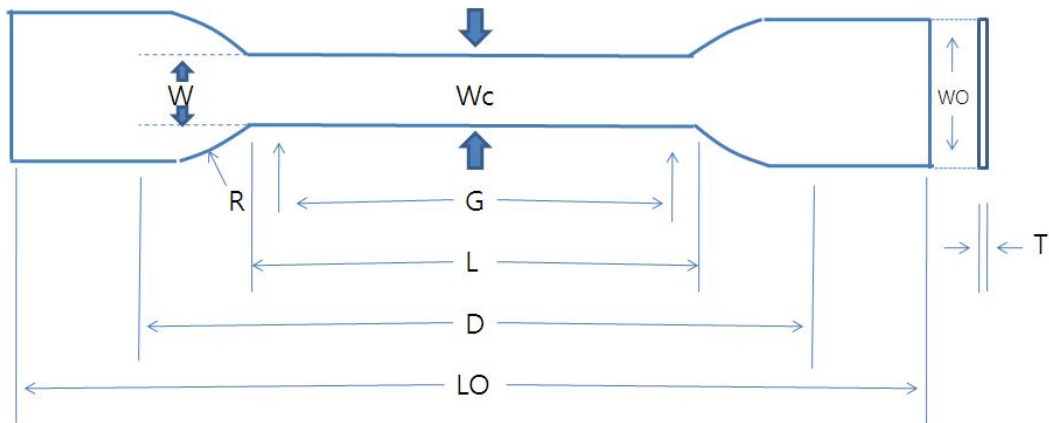


Fig 89. 인장시험 시편의 형태

다. 굴곡강도 및 굴곡탄성률

Fig 90에서 보는 바와 같이 시편을 두 개의 지점으로 지지하고 그 중간 지점에 하중을 가하여 구부리는 방법이다. 이 방법은 변형이 작은 재질이나 파단 시까지의 응력-변형 관계가 Hook의 법칙을 따르는 재료에 적용된다. 이 방법의 경우 지점간의 거리와 시편 두께의 비는 약 16:1 정도가 된다. 샘플을 시험 샘플의 외부 표면에서 파열이 일어날 때 까지 또는 5.0 %의 최대 압력에 도달할 때 까지 아래로 굽힌다. 0.01 mm/mm/min (0.01 in./in./min) 압력비가 선호되며 0.10 mm/mm/min (0.10 in./in./min) 압력비로도 사용된다.

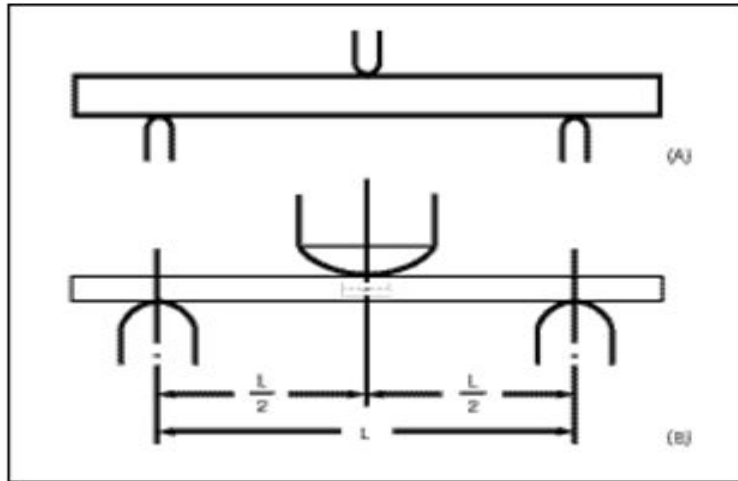


Fig 90. 3-Point Bending 시험

$$S = \frac{3P_{\max}L}{2bd^2} \dots\dots\dots \text{식 1.}$$

\* 여기서 L : 지점간의 거리, b : 시편간의 거리, d : 시편의 두께이다.

$$E = \frac{\text{Stress}}{\text{Strain}} = \frac{L^3 \cdot m}{4bd^3} \dots\dots\dots \text{식 2.}$$

\* 여기서 m : 접선의 초기 기울기를 나타낸다.

**라. VICAT 연화점 (ASTM D 1525)**

VICAT 연화 온도는 열가소성 플라스틱에 사용되는 시험법으로 ASTM D 1525, JIS K 7206 시험방법을 따르며 규정 시험조건 하에서 침상 압자가 1mm 깊이로 플라스틱 표면에 침투 시 지시되는 온도를 의미한다. 측정방법으로는 A방법과 B방법으로 나뉜다.

- A 방법 : 50±5℃/hour (12분 간격으로 : 10±1℃ 승온)
- B 방법 : 120±12℃/hour (5분 간격으로 : 10±1℃ 승온)

두 가지의 방법 중 MS361-13의 규정하는 시험 방법의 따라 A방법으로 평가하였다. 그리고 하중은 시험법에 따라 1.000g 및 5.000g의 하중으로 시험하며, 압자(Needle)는 원투형 바늘로서 단면적은 1±0.02mm<sup>2</sup> 이고 강철 wire 내경은 1.143±0.025mm 이며 길이는 5~12.5mm로 설정하여 시험한다.

**마. 수분흡수율 (ASTM D 570)**

플라스틱이 얼마나 수분을 흡수하느냐에 대한 시험이며 수지마다 흡수율은 다르다. 시편형태는 되도록 100×100mm를 유지하고 상온(RT:23±1℃)에서 2.5시간 이상 물에 함침 후 꺼내어 무게를 측정하고 여기서 얻어진 무게의 차이를 %로 나타내는 시험이다. 흡수율을 구하는 공식은 아래와 같다.

$$\text{수분흡수율 (\%)} = \frac{\text{침적 후 무게} - \text{표준 무게}}{\text{표준 무게}} \times 100 \dots\dots\dots\text{식 3.}$$

**바. 치수안정성 (SAE J315)**

치수안정성 시험은 온도와 습도에 의해 물체가 변화 할 때 원래의 치수를 유지하려는 재료의 속성을 판단하는 시험으로 일반적으로 자동차 내장규격은 SAE J315를 따르며 시험방법은 300×300mm의 시험편을 채취하여 각 변으로부터 50mm 내측에 각 변에 평행하게 기준선을 마킹하고 마주보는 기준선간의 거리를 각각 3점 이상 정확하게 측정하여 평균치를 구하고 원치수로 기입한다. 시험편을 상온수에 5시간 침적 후 꺼내어 80±2℃로 유지된 항온조에 24시간동안 건조한다. 그 후 실온 중에 1시간 방치하고 앞에서 측정한 위치에서 기준선간의 거리를 측정하여 치수안정성을 계산한다.

- 1) 24h 침지
- 2) 24h 침지 후 88℃ × 24h 내열
- 3) 88℃ × 24h 내열

$$\text{ch} = \frac{L0 - L1}{L0} \times 100 \dots\dots\dots\text{식 4.}$$

\* 여기서 ch는 치수변화율(%), L0는 원치수(mm), L1은 시험 후 치수(mm)이다.

**사. 파열강도 (ASTM D 774)**

파열강도 시험규격은 ASTM D 774를 이용하며 방법은 ball bursting test와 수압법(hydraulic burst test)의 두 가지가 있다. 볼 버스팅법은 최대신도가 큰 직물 및 편직물의 파열강도를 측정할 때 사용되며 하강하는 힘으로 강구가 직물을 가압하여 측정한다. 수압법은 물렌 파열강도시험기로 시험하는데 직물을 클램프-링 기구에 팍 조이고 그 하부에 있는 고무막이 피스톤에 의하여 일정율로 생기는 압력을 가하여 직물이 파열되는 순간의 압력을 압력계로 읽는 방법이다. 자동차 내장 규격은 수압법으로 사용하고 Mullen형 파열강도 시험기에 2.45N/mm<sup>2</sup>(25kgf/cm<sup>2</sup>)의 압력을 가하여 측정된다.

**아. 낙구충격성 (MS 361-13)**

낙구 충격성 시험은 Steel Frame Jig에 시험편의 각 끝단 부 약 26mm가 지지되도록 고정하고 4.44N(453g)의 충격구를 떨어뜨려 외관을 관찰한다. 낙구의 높이는 상온에서 200mm이상, -30℃에서 300mm 이상으로 하며, 시험편의 크기는 300×300mm으로 한다.



### 자. 연소성 (MS 300-08)

연소성 시험은 차 실내에 화재발생시 탑승자가 화재로부터의 피해를 최소화하기 위한 내장재의 내인화성에 대한 시험이며, 차실내장재의 연소속도를 측정하는 시험이다. 폭이 25mm, 두께가 10mm인 두개의 U자형 금속틀(예 : 알루미늄)로 구성되며 개구 쪽 끝으로부터 38mm와 292mm 위치에 연소 측정선이 표시되어 있다. 시험편 크기가 작거나 시험 중 휨이 생기는 시험편을 지지하기 위해 하부 틀에 25mm 간격의 내열철사 (직경 0.2mm, 니켈-크롬선)를 감아 사용할 수 있도록 홈이 파져 있다.

### 차. 냄새시험 (MS 200-34)

냄새시험은 제품자체의 냄새를 판별하기 위한 관능시험으로 시험 시 온도는  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ , 상대습도는  $50\pm 5\%$  조건으로 실내에서 실시하여야 하며 냄새시험에 필요한 기구로는 유리 데시게이터 4ℓ 용기를 이용하고 유리용기의 뚜껑은 기밀성이 유지되도록 하여야 하며 시험 전 증류수 1차 세척 후 에탄올로 세척하고 시험편의 가열온도는  $100^{\circ}\text{C}$ 로 2시간 Aging 후 Wet 조건에서  $60^{\circ}\text{C}$ 로 1시간 건조한 후 관능평가를 실시한다.

#### (1) 냄새강도의 판정 시험액

판정 시험액 제조 냄새강도에 대한 판정 기준을 인식시키기 위해 Table 10과 같이 18.2 MΩ이상의 초순수로 희석한 고순도 (99.5% 이상)의 노말 부탄올 용액을 이용한다. 희석 및 보관 시에는 갈색 부피 플라스크 및 갈색병을 사용하여야 하며 희석 후 균질화가 필요하므로 교반기를 사용하여 천천히 희석하도록 한다. (약 1 시간)

Table 38. 냄새강도에 대한 판정기준

냄새강도	농도(PPm)	희석(ml/ℓ)
1등급	0	0
2등급	100	0.10
3등급	400	0.40
4등급	1500	1.50
5등급	7000	7.00
6등급	30000	30.00

카. 소재 시험 결과

(1) 개발 Sheet의 기본 물성 결과 (기계적특성)

Table 39. 최종 개발제품의 기본 물성 결과

시험 항목	기준 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	결과 (Kgf/cm <sup>2</sup> )
비중 (Specific Gravity)	1.10±0.2	1.12
인장강도 (길이방향, 두께방향)	L: 200 ↑, T: 150 ↑	L: 220 , T: 152
굴곡강도 (길이방향, 두께방향)	L: 430 ↑, T: 330 ↑	L: 461 , T: 340
굴곡탄성율 (길이방향, 두께방향)	L: 30,000 ↑, T: 21,000 ↑	L: 31,000 , T: 22,000
VICAT 연화점	158℃ ↑	161℃
파열강도	15 Kgf/cm <sup>2</sup>	21 Kgf/cm <sup>2</sup>

Table 39에서 보는 바와 같이 개발 소재는 자동차 시험 항목 중 비중, 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성율, VICAT 연화점, 파열강도 모두 기준에 만족하는 특성임을 확인하였다.

(2) 자동차 규격에 의한 수분흡수율 결과

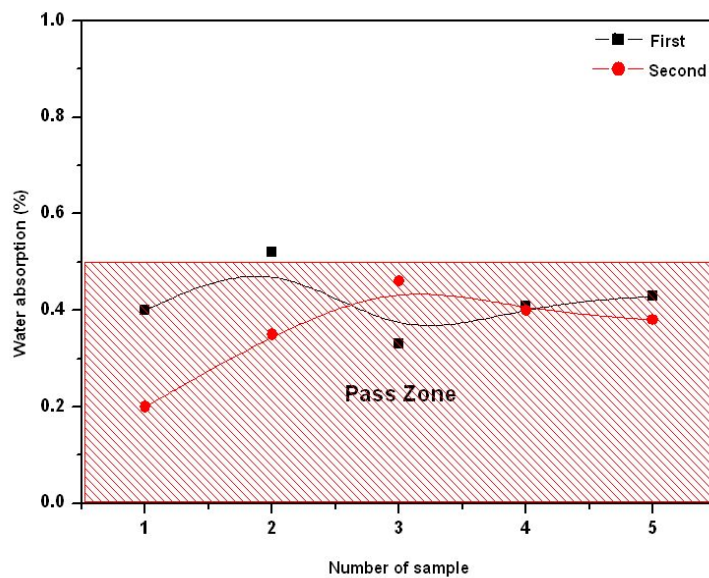
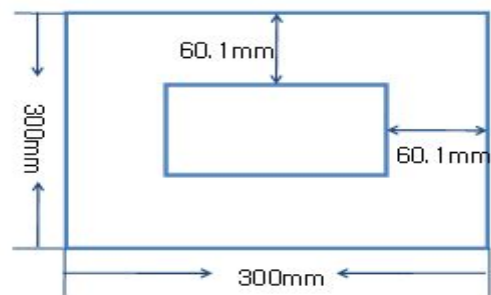
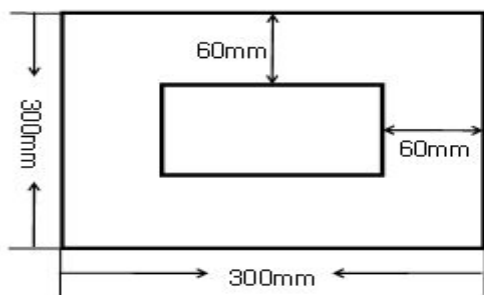


Fig 91. 수분흡수율 변화

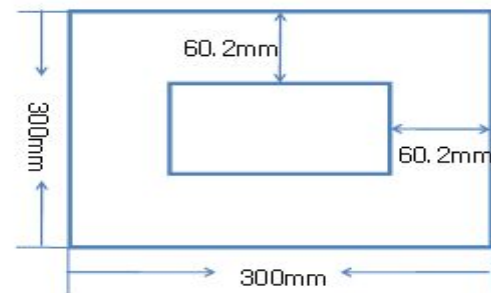
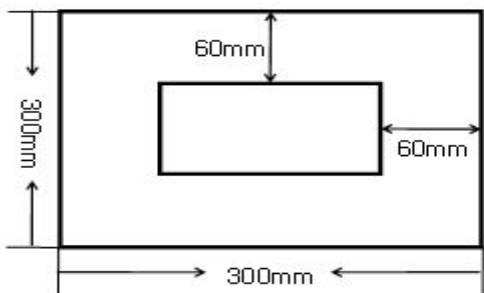
개발 소재의 자동차 기준 및 ASTM D 570 시험 방법을 통한 수분흡수율 변화는 Fig 91에서 보는 바와 같이 (5개의 Sample × 2회 시험 결과) 0.5% 이내로 자동차 기준에 부합되는 수준으로 측정되었다.

### (3) 자동차 규격에 의한 치수변화율 결과

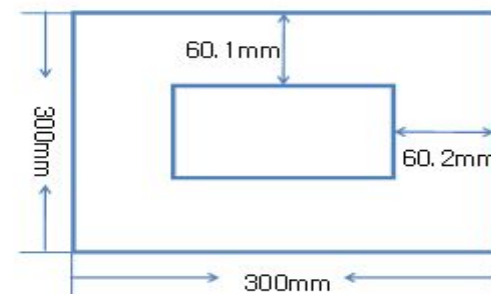
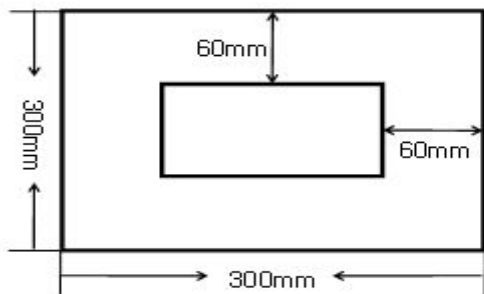
개발 소재의 치수안정성 시험은 SAE J315 방법 및 MS 300-34규격에 의하여 내열조건(110℃/24시간), 침지조건(R.T/24시간), 내열+침지조건(110℃/24시간 + R.T./24시간)에서 진행 되었다. 시험 Sample Size는 가로 300mm×세로 300mm로 측정되었다. 그 결과 치수 및 두께 변화율이 0.1~0.2mm 수준으로 자동차 규격에 만족하는 결과를 보여주고 있다.



(a) 내열 전(좌), 내열 후(우) 치수안정성 시험



(b) 침지 전(좌), 침지 후(우) 치수안정성 시험



(c) 내열+침지 전(좌), 내열+침지 후(우) 치수안정성 시험

Fig 92. 치수안정성 시험

#### (4) 자동차 규격에 의한 연소성 시험 결과

연소성 시험은 실질적인 자동차 내장 규격에 대입하여 시험 하였다. 시험은 15초 점화 후 38mm 지점에서 시작하는 지점을 기준으로 254mm까지 연소되는 시간을 기준으로 시험하였다. Fig 93은 연소성 시험을 하는 장면이며 결과는 Table 39에서 보는 바와 같이 자동차 기준에 부합되는 기준인 50mm 이상 연소하지 않은 특성을 나타내 주고 있다.

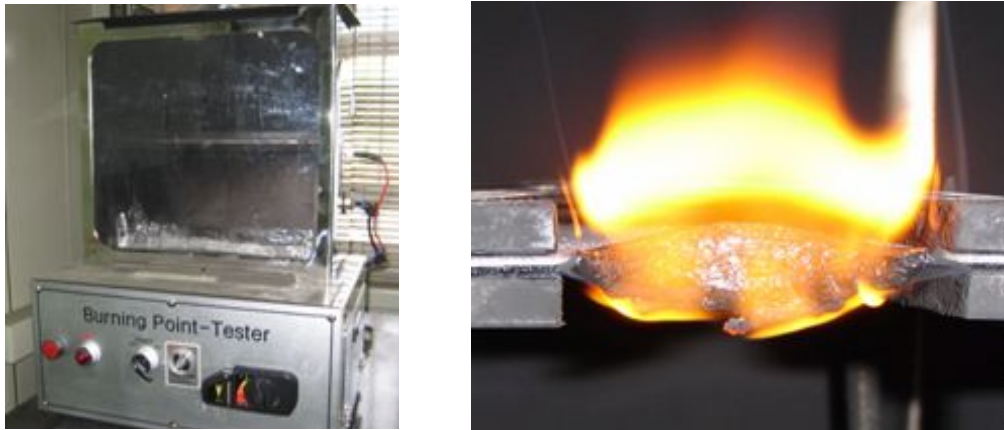


Fig 93. 연소성 시험 장면

Table 40. 연소성 시험 결과

길이	연소거리(mm)	254	254	254	254	254
	연소시간(s)	289	292	284	296	279
	연소속도(mm/min)	53	53	54	52	55
폭	연소거리(mm)	215	211	209	218	210
	연소시간(s)	300	300	300	300	300
	연소속도(mm/min)	43	43	43	42	44
	최대치(mm/min)	55				
	평균치(mm/min)	48				

\* 판정기준은 80mm/min 이하 또는 계측점으로 부터 50mm 이상 연소하지 않으면서 60초 이내에 꺼져야 함

#### (5) 자동차 규격에 의한 냄새 시험 결과



Fig 94. 냄새시험 장면

냄새시험도 역시 자동차 내장 인테리어 규격에 의거 시험 되었다. 냄새시험은 정량적 기준은 측정자에 따라 예민도에 따라 다를 수 있지만 관능평가로 진행 되었다. 시험은 Figure 43에서 처럼 데시게이터 내에 측정 샘플을 넣고 밀봉한 후 Chamber 내에 1시간  $80\pm 3^{\circ}\text{C}$  분위기 온도에서 시험 되었다. 판정은 1급=냄새 거의 없음, 2급=냄새를 거의 감지 할 수 없는 상태, 3급=냄새가 약하게 감지되나 역겹지 않은 상태, 4급=냄새가 쉽게 감지되며 역겨움, 5급=강하고 역겨운 냄새로 기준하고 실험 하였다. 1차, 2차에 걸쳐 10번의 관능평가를 실시하였으며 시험은 4명이 실시하였다. 그 결과 4급에서 5급의 기준으로 쉽게 냄새를 감지 할 수 있는 결과가 도출되었으며 2차년도 개선의 대상으로 인지되었다.

타. 공인기관 성적서

## 시 험 성 적 서

의뢰자 : 한양소재(주)	접수번호 : H220-11-01148
주소 : 충남 천안시 차암동 7-1 천안제2공단	발급일자 : 2011-10-31
품명 : BOARD	용도 : 품질관리용
의뢰자제시시료명 : RICE HUSK	쪽번호 : 1/4

2011-10-17일자로 의뢰하신 시료에 대한 시험결과는 아래와 같습니다.

시 험 항 목	시 험 결 과
(01) 두께 ( MS 361-13 ) : mm	#1 1.54
(02) 비중 ( MS 361-13 )	#1 1.12
(03) 인장강도 ( MS 361-13 ) : MPa	#1
길이	25.9
폭	20.2

<다음페이지 계속>

\*\*\*\*\*

- 이 성적서는 제시된 시료에 대한 시험결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 시료명은 의뢰자가 제시한 명칭입니다.
- 이 성적서는 FITI와 사전 서면동의 없이 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

FITI시험연구원



접 수 번 호 : H220-11-01148

쪽 번 호 : 2/4

(04) 인장신도 ( MS 361-13 ) : %

	#1
길이	3.0
폭	2.1

(05) 굴곡강도 ( MS 361-13 ) : MPa

	#1
길이	49.6
폭	38.1

주) 시험조건 : 지정거리 : 50 mm, 시험속도 : 5 mm/min

(06) 굴곡탄성을 ( MS 361-13 ) : MPa

	#1
길이	3 652.0
폭	2 862.7

주) 시험조건 : 지정거리 : 50 mm, 시험속도 : 5 mm/min

(07) 비카드연화점 ( MS 361-13, 승온속도 50 °C/h ) : °C

#1  
164

주) 이관시험기관 : 한국화학시험연구원, (접수번호 : TAK-012061, 2011-10-31)

(08) 흡수율 ( MS 361-13 ) : %

#1  
0.3

주) 시험조건 : 상온수, 24 시간 침지

접 수 번 호 : H220-11-01148

쪽 번 호 : 3/4

(09) 파열강도 ( MS 361-13 ) : MPa

#1

1.5

(10) 치수안정성 ( MS 361-13 ) : %

#1

침지후

- 길이

+0.1

- 폭

+0.1

침지내열후

- 길이

-0.2

- 폭

-0.1

내열

- 길이

-0.1

- 폭

-0.2

주) 침지조건 : 상온수, 24 시간 침지

침지내열조건 : 88 ℃, 24 시간 → 상온수 24 시간 침지

내열조건 : 88 ℃, 24 시간

(+) : 신장, (-) : 수축

(11) 낙구충격시험 ( MS 361-13 ) : 외관판정

#1

상온

이상없음

저온

이상없음

주) 저온처리조건 : -30 ℃, 3 시간



접 수 번 호 : H220-11-01148

쪽 번 호 : 4/4

(12) 연소성 ( MS 300-08 )

	#1				
상태					
- 연소거리(mm)	254	254	254	254	254
- 연소시간(s)	273	265	271	270	283
- 연소속도(mm/min)	56	58	57	57	54
- 최대치(연소속도(mm/min))					58
- 평균치(연소속도(mm/min))					56

주) 판정 : 합격

기준 : 80 mm/min 이하 또는 계속점으로 부터 50 mm 이상 연소하지 않으면서 60 초 이내에 꺼져야 함.

상태방치: 16 ~ 21 °C, 상대습도 (55 ± 5) % 에서 24 시간 방치후 시험.  
의뢰자의 요청에 따라 제시상태만 시험하였음.

(13) 냄새 ( MS 300-34:2010 ) : 등급

	#1
건	3.0

주) 판정

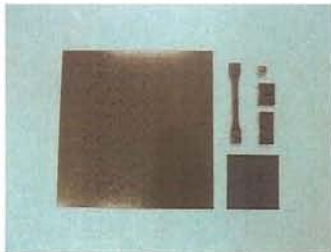
- 1등급 : 냄새 없음
- 2등급 : 무슨 냄새인지 알 수 없으나 냄새를 느낀
- 3등급 : 냄새가 약하게 감지되며 무슨 냄새인지 알 수 있음
- 4등급 : 쉽게 감지할 수 있는 강한 냄새
- 5등급 : 아주 강한 냄새
- 6등급 : 호흡곤란을 느끼는 건디기 어려운 강렬한 냄새

· 시험방법

DRY - 4 L 데시케이터에 시험편을 (3 X 3) cm 로 잘라서 넣고 (80 ± 2) °C 에서 2 시간 동안 방치 후 3 인 이상이 관능평가하였음.

· 의뢰자 요청에 의하여 MS 300-55의 VOC 평가 미 실시 제품으로 시험하였음

SAMPLE :





**Test Report No.** F690501/LF-CTSAYAA11-10539

Issued Date : April 06, 2011 Page 1 of 3

To: HANYANG ADVANCED MATERIALS CO.,LTD.  
7-1,Cha-am dong  
Seobuk-gu  
Cheonan-city  
Chungnam  
Korea

The following merchandise was submitted and identified by the client as : -

---

SGS File No.	: AYAA11-10539
Sample Description	: Rice husk
Item No./Part No.	: N/A
Sample Received Date	: March 29, 2011
Sampling Date	: March 31, 2011
Testing Date	: March 31, 2011
Test Method	: D49 3001
Test Result	: For further details, please refer to following page(s).

Jiah Lee  
Sam Yuk  
Cindy Park  
Kwangsoo Jeon  
Jungmin Kwon/ Testing Person

SGS Korea Co., Ltd.

Jeff Jang / Lab. Manager

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at [www.sgs.com/terms\\_and\\_conditions.htm](http://www.sgs.com/terms_and_conditions.htm) and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at [www.sgs.com/terms\\_electronic.htm](http://www.sgs.com/terms_electronic.htm). Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained herein reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of its instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not constitute parties to a transaction from assuming either rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offences may be prosecuted to the fullest extent of the law. Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 180 days only.

F052 Version4

SGS Korea Co.,Ltd.

322, The O valley, 555-9, Hoggje-dong, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do, Korea 431-080  
t +82 (0)31 4608 000 f +82 (0)31 4608 059 <http://www.sgslab.co.kr> [www.kr.sgs.com/greenlab](http://www.kr.sgs.com/greenlab)

Member of the SGS Group (Société Générale de Surveillance)



Test Report No. F690501/LF-CTSAYAA11-10539

Issued Date : April 06, 2011 Page 2 of 3

### 1. Sample Information

Material Name	Rice husk
Grade	N/A
Color	Black
Weight	N/A
Manufacturing date	March 25, 2011
Packing date	March 28, 2011

### 2. Test Condition

Testing place	3F Conference Room
Temperature of testing place	25 °C
Relative humidity of testing place	55 %
Index of locating in Car	D
Heating Temperature	70 °C

### 3. Test Method

Test Item	Test Method	Global odor intensity	Requirement
Material Odor test	D49-3001_C	-LEVEL 0: No perceptible odor -LEVEL 1: Slight odor -LEVEL 2: Clear odor -LEVEL 3: Pronounced odor -LEVEL 4: Very pronounced odor -LEVEL 5: Outstanding odor	Global Intensity : $\leq 2.5$

### 4. Test Result

Odor Intensity(G.I.)	3.0
Judgment	Fail

### # Appendix : Raw data and Graph of the Odor test result

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at [www.sgs.com/terms\\_and\\_conditions.htm](http://www.sgs.com/terms_and_conditions.htm) and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at [www.sgs.com/terms\\_and\\_conditions.htm](http://www.sgs.com/terms_and_conditions.htm). Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction clauses defined therein. Any holder of this document is advised that information contained herein reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not constitute part of a transaction from: warning of their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law. Clauses otherwise stated in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 180 days only.

F052 Version4

SGS Korea Co., Ltd.

322, The O valley, 555-9, Hoggie-dong, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do, Korea 431-080

☎ +82 (0)31 4608 000 f +82 (0)31 4608 059 <http://www.sgslab.co.kr> [www.kr.sgs.com/greenlab](http://www.kr.sgs.com/greenlab)

Member of the SGS Group (Société Générale de Surveillance)

## 5 절 간이성형기술

### 1. 간이금형을 통한 개발소재의 성형성 확인

성형기술의 기본으로 개발소재를 통한 재료의 전단력, 굽힘모멘트, 항복강도, 제품의 흐름성, 재료의 손실, 재료의 열변형, 최적의 파팅라인 구배, 곡률반경 등을 고려하여 기 보유된 간이금형(Fig 95)을 통해 성형조건 및 Forming angle, Forming Depth를 확인 하고자 하였다. 성형조건은 Fig 96에서 보는 바와 같이 간이오븐법을 이용하여 PILOT Press를 통해 제작되었다.

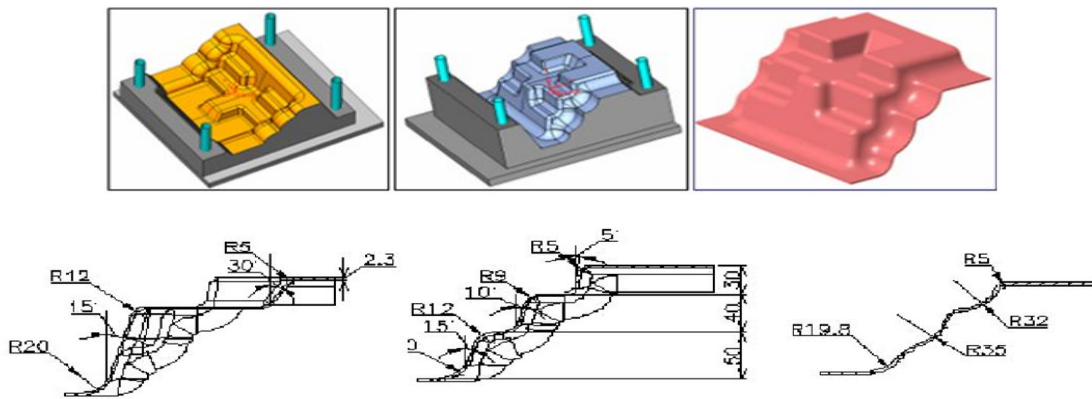


Fig 95. 간이금형의 제원 (Forming angle 1.5~35 Radius)

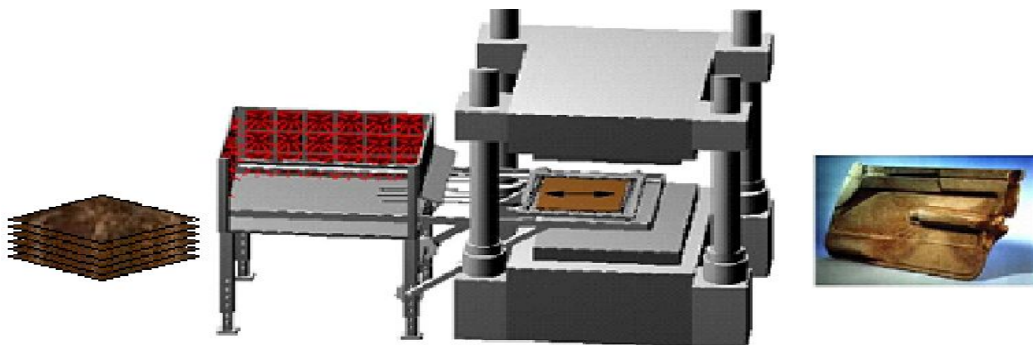


Fig 96. 간이오븐법 시험 개략도

개발소재의 두께는 2mm로 105℃에서 1분 가열 후 시험되었다. 간이제품의 성형성을 시험하기 위하여 개발 Sheet의 두께 변화는 일으키지 않으며 국부적으로 소성변형을 주어 제품의 강성의 증가를 도모하여 성형 후 발생하는 문제점을 최소화 하였다. 그러나 5R 부분에서 주름 및 터짐이 발생되었다. 원인으로서는 계단형식의 간이금형상의 문제점, 소재의 성형조건 오류로 가늠할 수 있지만 성형조건에 따른 소재의 연신율이 상이해짐이 더 큰 문제점으로 대두된다. 향후 2차년도에서 개발 소재의 성형 조건의 정량화가 필요하며 자동차 부품으로서의 신뢰성 시험 및 냄새, VOCs의 제거가 절실히 필요하다.

## 6절 1차년도 연구내용 최종 결론

1차년도에서는 Rice Husk의 입자크기에 따른 기계적 특성 평가를 한 결과 198 $\mu$ m의 크기에서 가장 두드러지는 기계적 강도변화를 보였다. 또한 정량적인 Rice Husk 보강 복합재의 배합조건을 설정하기 위하여 Volume-Fraction에 따른 시험을 진행하였는데 40%보강되었을 때 가장 우수한 기계적 물성을 보였다. 그러나 Rice Husk의 열등한 기계적 성질로 자동차 부품소재로서의 가능성이 낮아 1차적으로 Rice Husk의 표면개질 방안을 토대로 Resin과 계면 결합력의 향상을 통한 기계적 향상방안을 모색하여 NaOH 1.5% 농도에서 30분 동안 침지한 개질방법이 가장 우수한 기계적 성질을 구현하는 특성을 확인 하였다. 그리고 기계적 특성향상을 위한 Coupling Agent를 이용하여 기계적 향상을 꾀하였다. Coupling Agent의 함량은 5%일 때 가장 우수한 기계적 성능을 보였다. 그러나 상기 표면개질 방법 및 Coupling Agent의 첨가는 각각 물성에는 만족하는 수준으로 파악되나 개질 용매의 폐기로 하여금 발생하는 폐수로 인한 환경오염이 예견되고, Coupling Agent는 우수한 기계적 성능은 구현되지만 가격 경쟁력의 저하를 초래하므로 다양화된 개발의 소재라 보기 어려운 실정이다. 그러나 단위면적당 비강도, 비탄성율이 큰 Bamboo 섬유는 친환경적이면서 국산화 소재로 가격경쟁력과 우수한 물성을 동시에 가질 수 있는 소재라 하겠다. 그러므로 최적의 배합기준은 Rice Husk Volume-Fraction 40% 중 Bamboo 섬유를 혼합하여 사용하는 최적 배합을 개발 하게 되었다. 그 후 간이오븐법을 통하여 성형성을 확인하였으나 주름 및 터지는 결합이 발생되어 개선의 필요성이 대두된다. 그래서 자동차에서 요구되는 기본 물성(비중, 인장, 굴곡, VICAT, 파열강도, 연소성, 치수변화율) 수준은 만족하는 결과를 보였지만 냄새평가에서는 합격점을 가지지 못함과 동시에 성형성의 개선, 성형조건의 개발이 2차년도에서 선행되어야 하며, Target 부품의 고품 분석을 통해 문제점을 사전 발굴하고, 내구성 향상조건을 마련하고 냄새 및 HCHO, VOCs 등 휘발성 유기화합물의 친환경조제를 통한 저감 연구가 필요하다.

## 7절 냄새 및 VOCs 저감, 내구성 향상조건을 위한 연구문헌 고찰 (2차년도)

### 1. 냄새 및 휘발성 유기화합물 저감을 위한 고찰

#### 가. 흡착제의 종류 및 특징

##### (1) 활성탄

활성탄은 아자각, 목재, 아탄, 갈탄, 및 역청탄 등의 탄소물질을 원료로 하여 탄화, 활성화 과정을 통해 분자크기의 미세한 세공을 잘 발달시킨 무정형 탄소로서 활성탄 단위 g당 1,000m<sup>2</sup> 이상의 매우 큰 내부 표면적을 갖고 있으며 각종 유해 유기물을 흡착 및 제거시키는데 뛰어난 다공성 흡착제로 사용되어지고 있다. 활성탄은 유기 또는 무기화합물에 대한 촉매의 역할을 하고 있으며 산화 촉매의 특성은 화학물질을 점착함으로서 증가 시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 또한 비표면적이 크기 때문에 화학물질을 분포시키기 위한 불활성 담체로 사용되어 반응제로 활용할 수 있다.

Table 41. 활성탄의 상업적 활용

첨착			
화학물질	정량 (Wt%)	활성탄	적용 예
Sulfuric acid	2-25	F 1-4mmØ	Ammonia, amine, mercury
Phosphoric acid	10-30	F 1-4mmØ	Ammonia, amine
Potassium carbonate	10-20	F 1-4mmØ	Acid gases (HCl, HF, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> ) carbon disulfide
Iron oxide	10	F 1-4mmØ	H <sub>2</sub> S, mercaptan, COS
Potassium iodide	1-5	F 1-4mmØ	H <sub>2</sub> S, PH <sub>3</sub> , Hg, AsH <sub>3</sub> , radioactive gases/radioactivemethyl iodide
Triethylene diamine(TEDA)	2-5	F 1-2mmØ, G 6-16 mesh	Radioactive gases/radioactivemethyl iodide
Sulfur	10-20	F 1-4mmØ, G	mercury
Potassium permanganate	5	F 3+4mmØ	H <sub>2</sub> S from oxygen-lacking gases
Manganese IV oxide		G 6-16 mesh	Aldehyde
Silver	0.1-3	F 3+4mmØ G 8-30 mesh	F : phosphine, arsine G : domestic drinking water filters (oligodynamic effect)
oxide	10	F 1-4mmØ	Hydrogen cyanide
Chromium-copper-silver salts	10-20	F 0.8-3mmØ G 12-30 mesh G 6-16 mesh	Civil and military gas protection Phosgene, chlorine, arsine Chloropicrin, sarin and other nerve gases
Mercury II chloride	10-15	F 4mmØ	Vinyl chloride synthesis Vinyl fluoride synthesis
Zinc acetate	15-25	F 3+4mmØ	Vinyl acetate synthesis
Noble metals (palladium, platinum)	1-5	F, G, P	Organic synthesis, hydrogenation

F: felletized activated carbon

Table 42. 활성탄의 화학적 형태와 제거 메커니즘

화학 형태	제거 방법	첨착 예
Organic Vapors	Adsorption	N.A
Ammonia/Methylamine	Chemisorption	Nickel chloride, Cobalt salts, copper salts, Acids
Acid Gases	Chemisorption	Carbonate salts, Phosphate salts, Potassium hydroxide, copper oxide
Formaldehyde	Chemisorption	Copper oxide + metal sulfates, Salts of sulfamic acids
Mercury Vapor	Chemisorption	Iodine, sulfur
Hydrogen Fluoride	Chemisorption	Carbonate salts, Phosphate salts, Potassium hydroxide, copper oxide

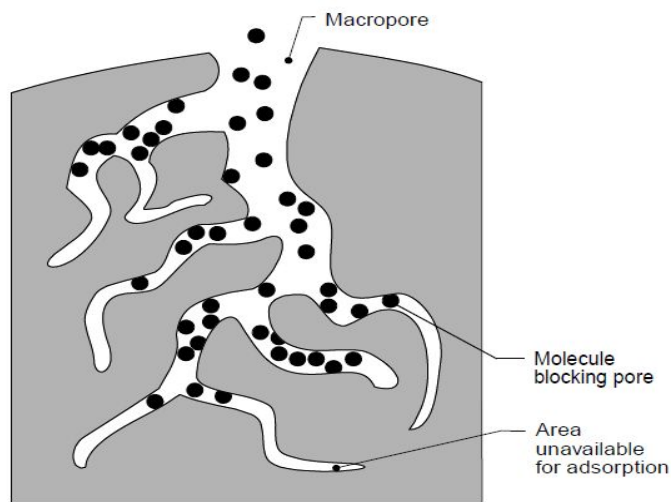


Fig 97. 활성탄의 흡착 구조

## (2) 제올라이트

제올라이트란 끓는 돌이라는 뜻의 알루미노규산염의 총칭이지만 현재는 규소대신에 인으로 대체한 알루미노인산염 등의 분자체 구조를 광의로 제올라이트라고 한다. 제올라이트는 구조적으로 각각이 산소로 연결되어 있는  $AlO_4$  와  $SiO_4$  테트라헤드라의 기본구조가 3차원으로 무한히 연결되어 있는 알루미노-실리케이트로 구성되어 있다. 기본구조는 소달라이트 단위로 이루어지며 A형 제올라이트의 경우 D4R 구조로 이루어지며, X, Y형은 D6R 구조의 3차원 형상을 갖게 된다. 이 구조는 금속 양이온과 물분자로 채워져 있는 채널과 상호 연결된 기공을 함유하고 있다. 공업용으로서의 사용은 일산화탄소, 암모니아, 황화수소 등 강력한 유해 가스 흡착제로 사용되고 있다.

Table 43. 제올라이트의 구조 및 성분

구조	양이온	성분	Pore size(Å)
A	Na <sup>+</sup>	Na <sub>12</sub> ((AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> )	4.2
	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> ((AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> )	5.0
	K <sup>+</sup>	K <sub>12</sub> ((AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> )	3.8
ZSM 5	Na <sup>+</sup>	Na <sub>3</sub> ((AlO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>93</sub> )	6
13X	Na <sup>+</sup>	Na <sub>86</sub> ((AlO <sub>2</sub> ) <sub>86</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>106</sub> )	9 - 10
Y	Na <sup>+</sup>	Na <sub>56</sub> ((AlO <sub>2</sub> ) <sub>56</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>136</sub> )	9 - 10

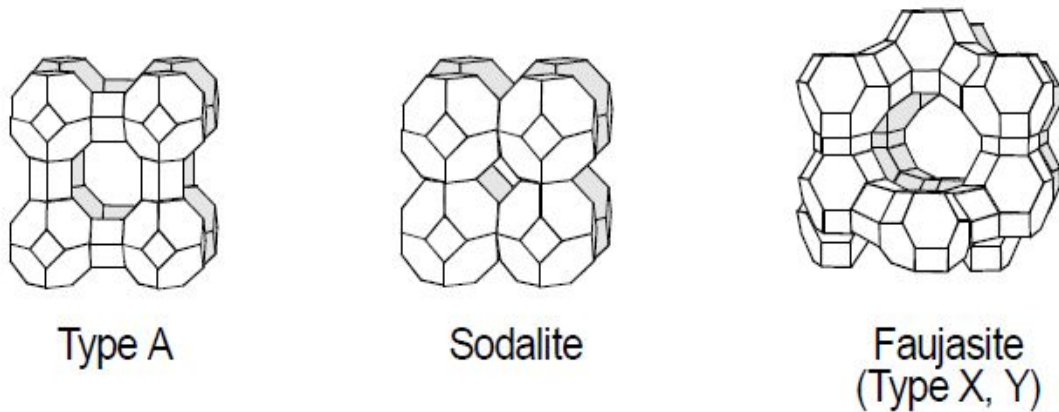


Fig 98. 제올라이트의 구조

### (3) 실리카겔

실리카겔은 무기 다공성 고체로 기체 건조공정에서 주로 이용되며 크로마토그래피용 흡착제로 사용되기도 한다. 황산과 규산소다의 상호작용으로 형성되며 미세한 구멍들이 서로 연결되어 방대한 그물로 연결된 과립형 비결정상 입자이며 광대한 표면적에 따른 자연적인 흡착현상과 응축현상으로 물과 알코올, 하이드로카본, 기타 화합물을 흡수하는 흡착능력이 아주 뛰어나다. 특성에 따라 A형, B형, AB형으로 나누어진다. A형은 수분, 습기 등을 흡수하는 광대한 표면적과 아주 미세한 콜로이드 입자 구멍을 가지고 있어서 제품의 건조한 상태를 그대로 보전시키는 낮은 상대습도를 가지므로 흡착력이 뛰어나다. B형은 다른 건조제에 비해 흡착량이 높아 환경에 따라 거의 영구적으로 표준습도를 유지시키며, 대기상의 상태에 따라 그 흡수와 탈수의 반복주기가 결정되어지며, 습도 조절용으로 활용되어지고 있다. AB형은 A형과 B형의 중간 효력으로 흡수와 탈수과정을 반복하는 특성을 가진다.



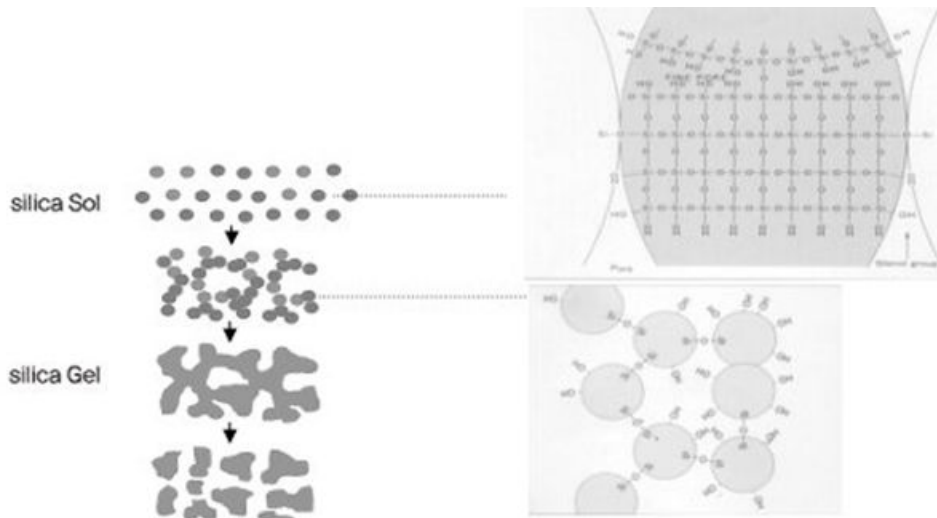


Fig 99. 실리카겔의 화학 구조

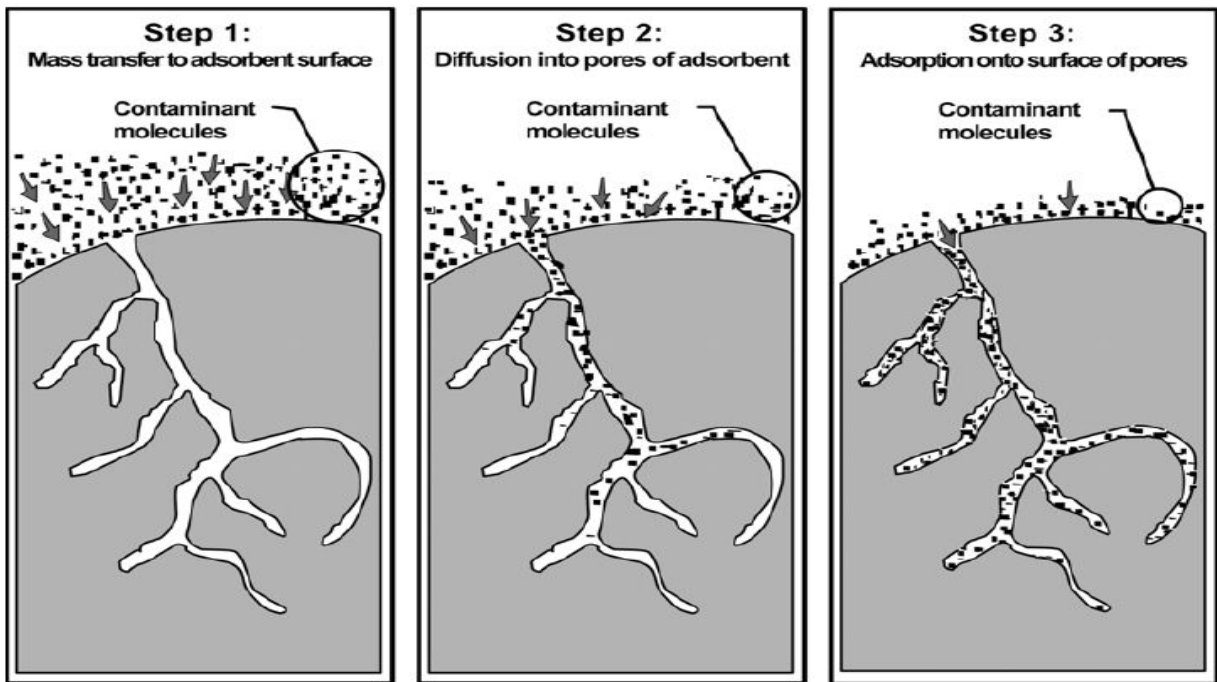


Fig 100. 실리카겔의 흡착 Steps

## 2. Rice Husk 보강 복합재의 내환경조건에 따른 기계적, 화학적 거동 고찰

### 가. 상온 화학적 거동

Fig 101 (a)는 PP의 FT-IR 결과로  $2600-3100\text{cm}^{-1}$ 과  $1300-1400\text{cm}^{-1}$ 에서 지방족탄소의 C-H stretching과  $\text{CH}_2$ , and/or  $\text{CH}_3$  변형이 발생된 형태로 관찰되며, (b)는  $3250-3500\text{cm}^{-1}$ ,  $1700-1750\text{cm}^{-1}$ ,  $1400-1600\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H stretching, lignin과 Hemicellulose의 C=O stretching, 지방족탄소의 C=C stretching이 관찰된다.

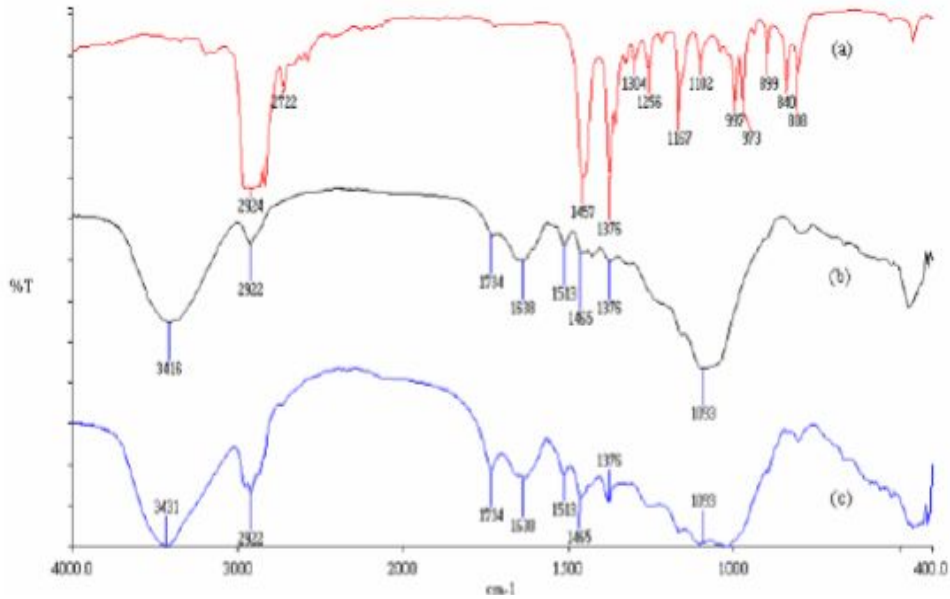


Fig 101. (a) PP, (b) Rice Husk, (c) Rice Husk Filled PP

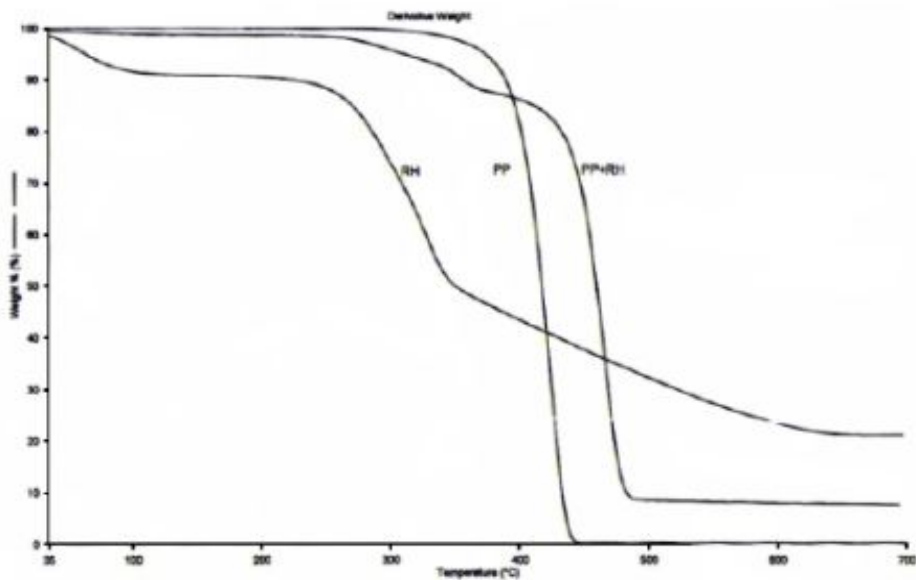


Fig 102. PP, Rice Husk, PP+Rice Husk의 열분해 곡선

PP의 열분해 온도는 390-440°C의 범위로 나타나고, Rice Husk(RH)는 270-330°C, 330-650°C의 두 가지 열분해 온도가 나타나며 첫 번째와 두 번째 전이 온도 범위는 cellulose/Hemicellulose, lignin의 열분해 온도에 해당한다. Rice Husk filled PP 샘플은 초기 분해 온도가 260-370°C에 나타난다. Rice Husk filled PP 샘플은 Rice Husk의 cellulose와 Hemicellulose에 의해 PP보다 초기 열분해 온도가 낮다. 게다가, 두 번째 분해 온도는 lignin과 PP 때문에 390-480°C에 나타난다. 두 번째 전이 온도의 이동이 고온에서 나타난 것은 Rice Husk와 PP의 물리적 결합 때문에 나타난 것으로 연구되었다.

## 나. 상온/내열/내습 조건에 따른 기계적 물성 변화

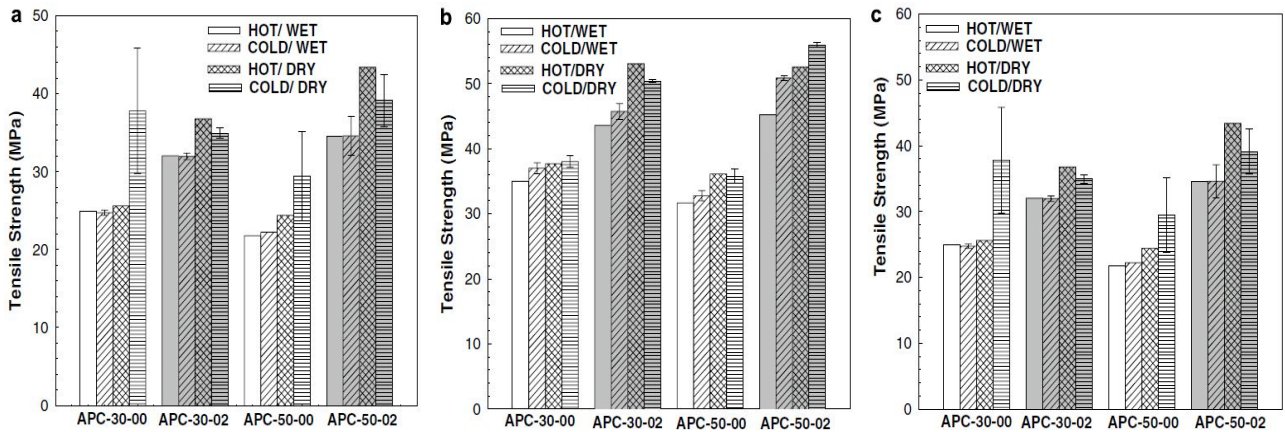


Fig 103. 목분+PP 복합재의 온도와 습도에 대한 기계적 특성  
(Wood Flour Volume-Fraction : 30, 50PHR)  
(Temperature/Humidity Condition : 4°C/30%, 4°C/82%, 40°C/30%, 40°C/82%, R.T)  
(Test Time : 7,000h)

Fig 103은 목분+PP 복합재의 Volume-Fraction을 각각 30, 50PHR로 컨트롤하여 나온 제품을 가지고 상온과 온습도조건( 4°C/30%, 4°C/82%, 40°C/30%, 40°C/82%, R.T)에서 7,000시간동안 처리 후 기계적 물성을 확인한 결과이다. 내열조건에서의 인장강도는 40°C의 조건이 상온에 비해 물성의 변화가 10%의 감소를 보였으나 4°C에서는 반대로 20~40%의 물성의 증가를 불러왔다(목분의 함량과 무관). 굴곡강도는 40°C의 조건에서 상온에 비해 15%의 감소를 보이는 것으로 나타났으며 인장강도의 결과와는 다르게 4°C에서도 굴곡강도가 감소되는 경향을 나타낸다. 내습조건일 때는 목분의 Volume-Fraction이 많을수록 기계적 물성이 감소되는 경향으로 나타났다. 또한 습도조건이 83%일 때가 더 많은 기계적 물성 값이 하락된 결과를 가져온다. 결과적으로 온도조건이 가혹해질수록 기계적 특성은 감소되는 경향을 나타내지만 인장강도에서는 오히려 증가되는 경향을 나타낸다. 또한 천연섬유는 수분 흡수 능력이 좋아서 내열조건 보다는 내습조건에서 물성의 하락폭이 증가되는 경향을 나타낸다. 원인으로서는 습기에 대한 수분의 분자가 기질고분자나 보강재에 침투가 되고 재료자체의 확대와 팽창을 유발하고 사슬구조가 분해되고 내부 결합구조의 약화로 물성의 저하가 촉진되는 결과로 사료된다.

## 다. 수분흡수에 따른 특성 고찰

Fig 104는 개질된 Flax 섬유를 이용한 수분흡수율에 따른 기계적 성능과 수분의 영향을 나타낸 결과이다. 습도가 높은 구역에서는 많은 수분이 존재하고 Flax 섬유의 수분흡수가 많아지고 강도저하를 유발하는 원인으로 파악된다. 수분은 Cellulose 구조에 침투가 가능하며, Cellulose 분자들의 사슬 혹은 그룹을 공격하여 변형도 쉽게 일어나는 특성을 가진다. 결과적으로 개질된 섬유는 온도와 습도의 영향을 많이 받고 물성의 저하를 유발하지만 개질되지 않은 섬유는 66%, 93% 조건에서도 큰 영향을 받지 않는 결과를 나타낸다. 또한 습도의 양보다는 노출시간에 따른

기계적 물성의 저하가 야기됨을 확인할 수 있다. 그러나 또 반대로 치수변화율은 개질한 것과 개질 하지 않은 것을 비교한 결과 개질한 것이 안정한 치수변화율을 가짐을 확인 하였다.

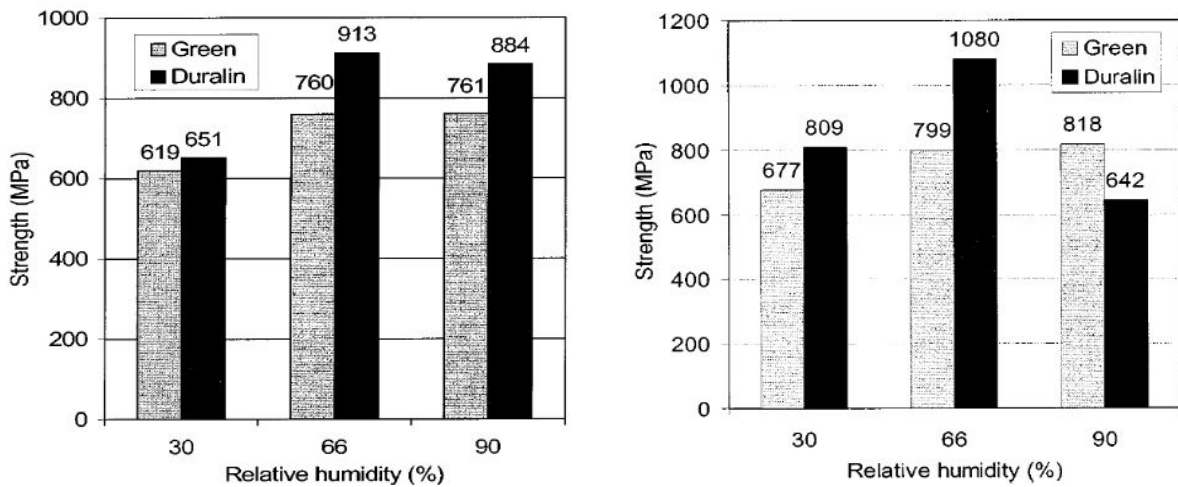


Fig 104. Flax 섬유보강 복합재의 수분흡수에 따른 기계적 특성

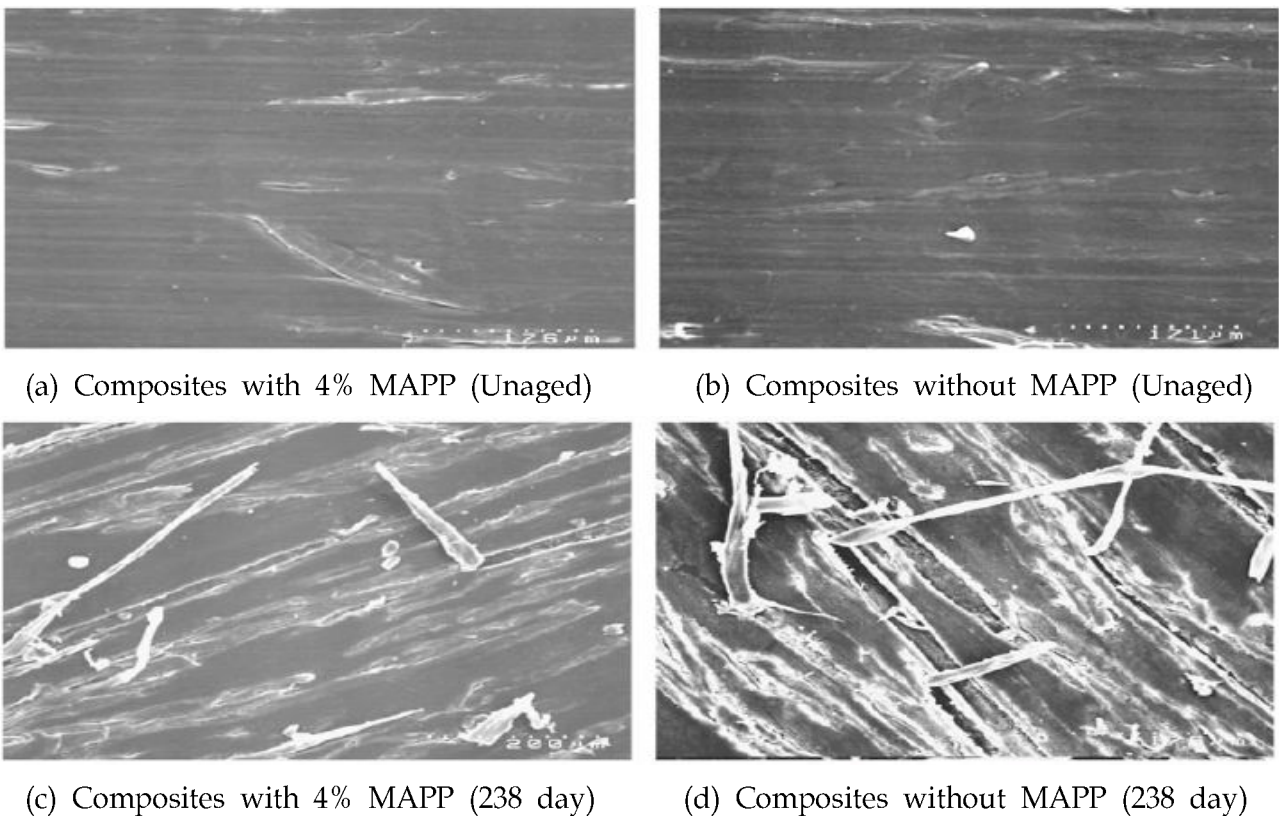


Fig 105. 천연섬유 복합재의 온습도조건에 따른 표면변화

Fig 105는 천연섬유보강복합재의 온습도 조건에 따른 노화정도를 보여주는 형태이다. 또한 MAPP의 첨가가 노화에 많은 도움을 주는 경우라 할 수 있다. 또한 치수변화율도 MAPP를 첨가하지 않은 복합재가 더욱 높음을 확인 하였다.

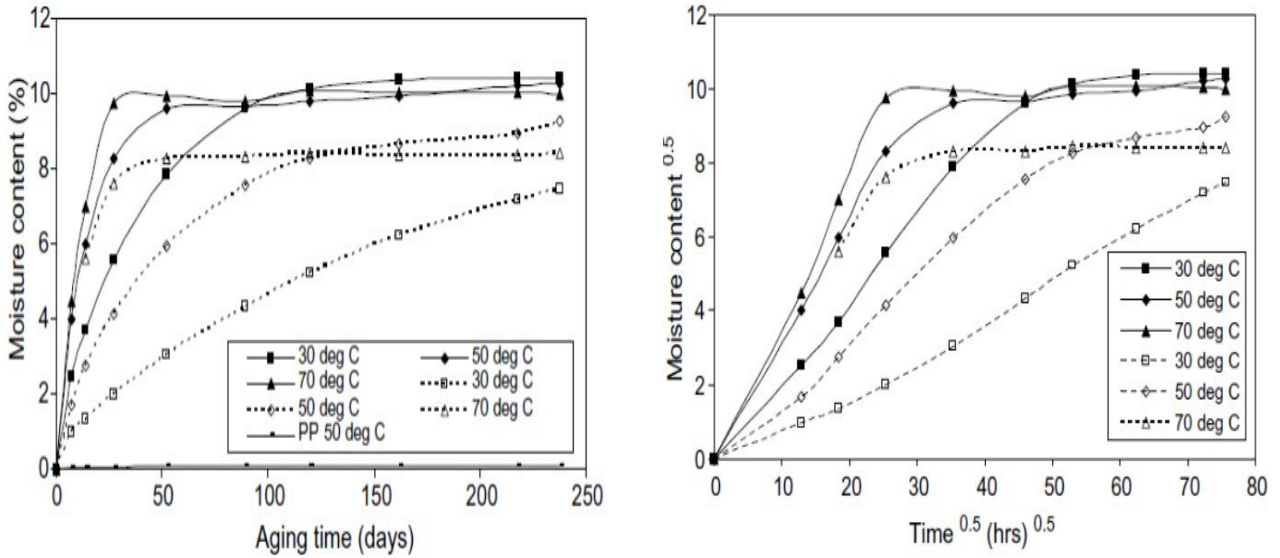


Fig 106. MAPP 4%를 처방한 천연섬유복합재의 Aging 온도에 따른 수분흡습율

Fig 106은 MAPP의 처방과 처방하지 않은 복합재의 수분흡습율을 지표로 나타낸 결과이다. 결과에서 보여 지는 것처럼 온도조건이 높을수록 흡습율이 높은 것을 확인하였고 이를 통해 인장강도와 인장탄성율은 노화현상 이후에 감소하는 경향을 나타내준다. 이는 수분흡습에 의한 고분자의 계면에서 Shear Stress가 증가하기 때문이라고 연구되었다.

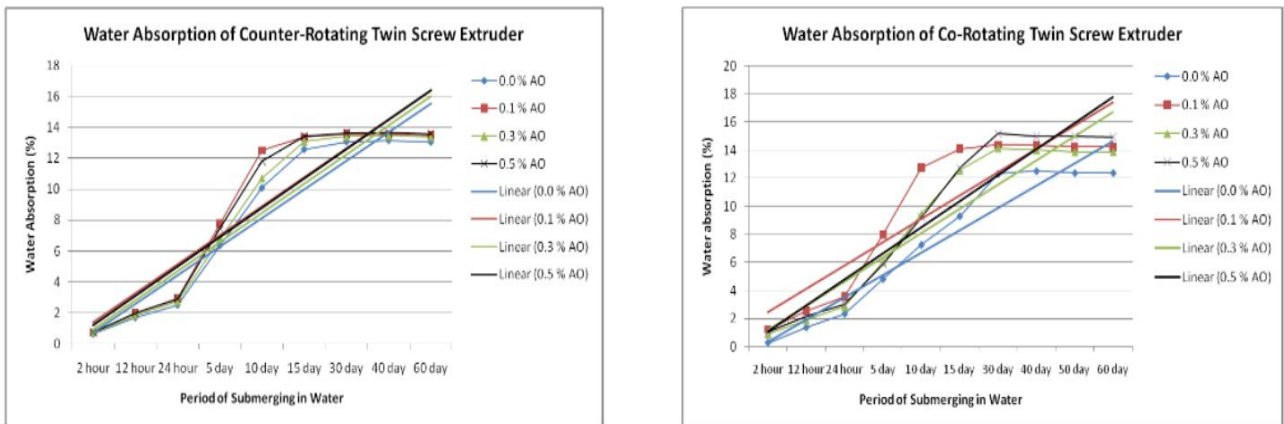


Fig 107. 압출 Screw 회전방향에 따른 수분흡습율 비교 (좌) Counter, (우) Co-rotating

결과적으로 Coupling agent는 수분흡착을 방해해주고, 기계적 특성을 향상시켜주는 특성을 가진다. Fig 107은 압출 Screw의 회전방향에 따른 수분흡착속도를 나타낸 결과이다. 수치적으로는 Counter Rotating으로 회전했을 시 수분흡습이 많다는 결과를 보여주지만 실제로는 별 차이가 없는 것으로 판단된다.

### 3. Recycling 관련 문헌 고찰

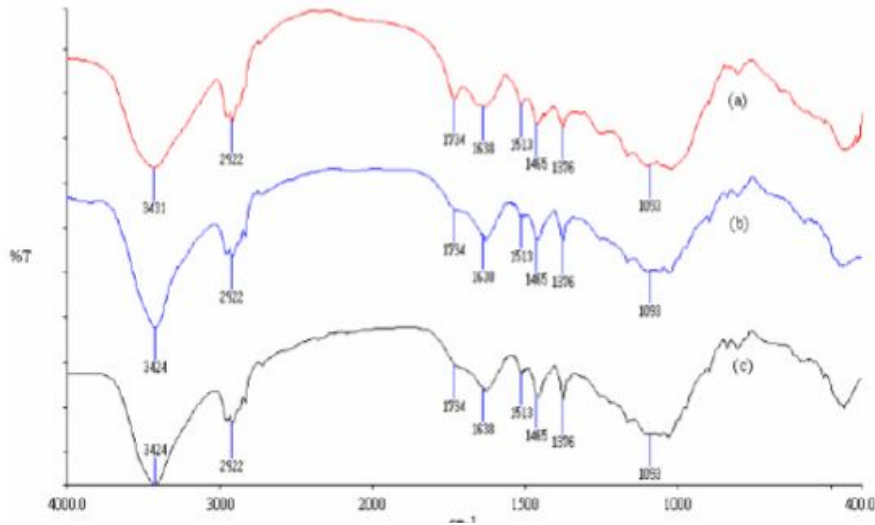


Fig 108. (a) Before Recycling (b) 2nd Recycling (c) 4th Recycling

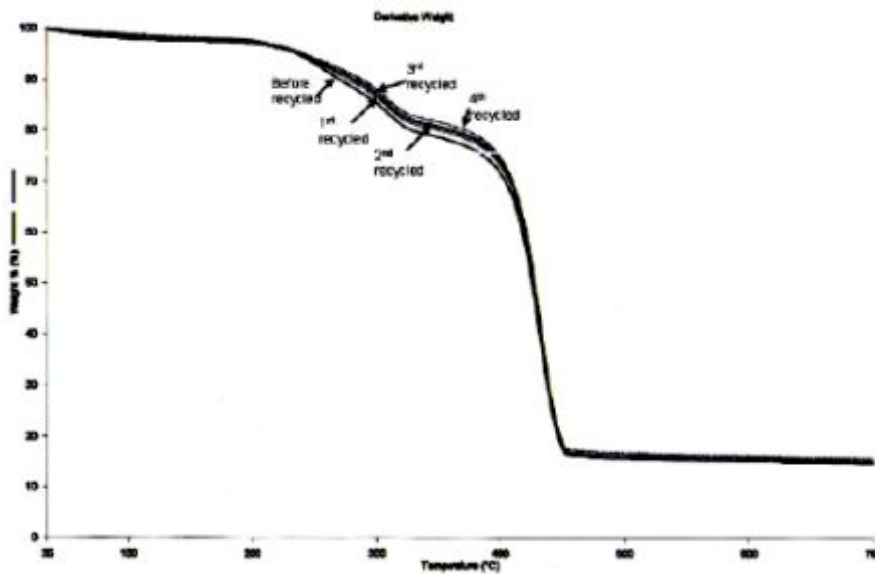


Fig 109. (a) Before Recycling (b) 2nd Recycling (c) 4th Recycling 열분해 특성

Fig 108과 Fig 109는 PP 및, Rice Husk, PP+Rice Husk의 FT-IR 및 TGA 결과이다. PP는 390~440°C에서 열분해가 나타났고 Rice Husk는 270-330°C, 330-650°C의 두 가지 열분해 온도가 나타났다. 첫 번째와 두 번째 전이 온도 범위는 cellulose/Hemicellulose, lignin의 열분해 온도에 해당한다. Rice Husk+PP 복합재의 열분해 특성은 온도가 260-370°C에 나타나는데 이는 cellulose와 Hemicellulose로 인해 PP보다 초기 열분해 온도가 낮게 형성되었기 때문이다. 게다가, 두 번째 분해 온도는 lignin과 PP 때문에 390-480°C에 나타난다. 두 번째 전이온도의 이동이 고온에서 나타난 것은 Rice Husk와 PP의 물리적 결합 때문에 나타난 것으로 예상된다. 결과적으로 Recycled 된 Rice Husk+PP 복합재는 화학적으로 안정한 결과를 보여주고 있다. 단 계면 결합력이 수반되어야 한다.

#### 4. EPDM을 통한 내구성 향상을 위한 방안 고찰

##### 가. PP+EPDM의 기계적 열적 특성 향상 고찰

PP/EPDM은 자동차 부품으로서 갖추어야 할 고기능성, 내열성, 내후성 및 내유성, 내한충격성 등에서 우수한 특성을 가지고 있다. 가교 밀도를 높이기 위하여 가교 촉진제의 ZnO를 조절하였을 시 3PHR 수준이 첨가되면 우수한 열적 특성이 향상되는 결과를 가진다. 또한, 단순 블렌드를 할 시에는 70:30 배율이 열분해 능력이 우수한 특성을 가진다.

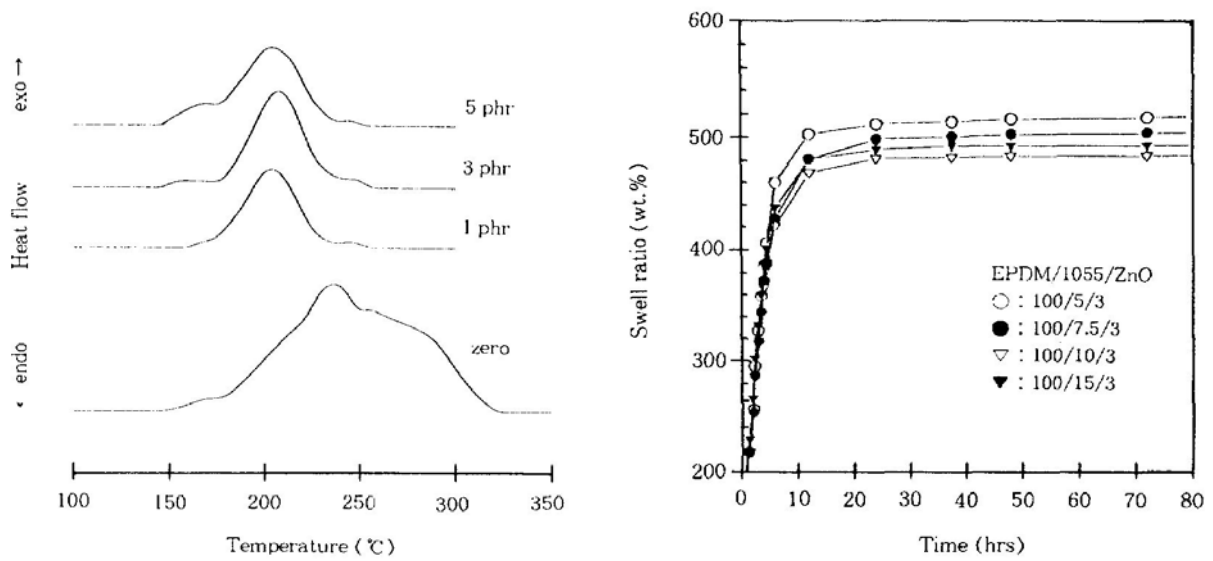


Fig 110. PP/EPDM의 가교반응 촉진제(ZnO)의 함량에 따른 발열곡선

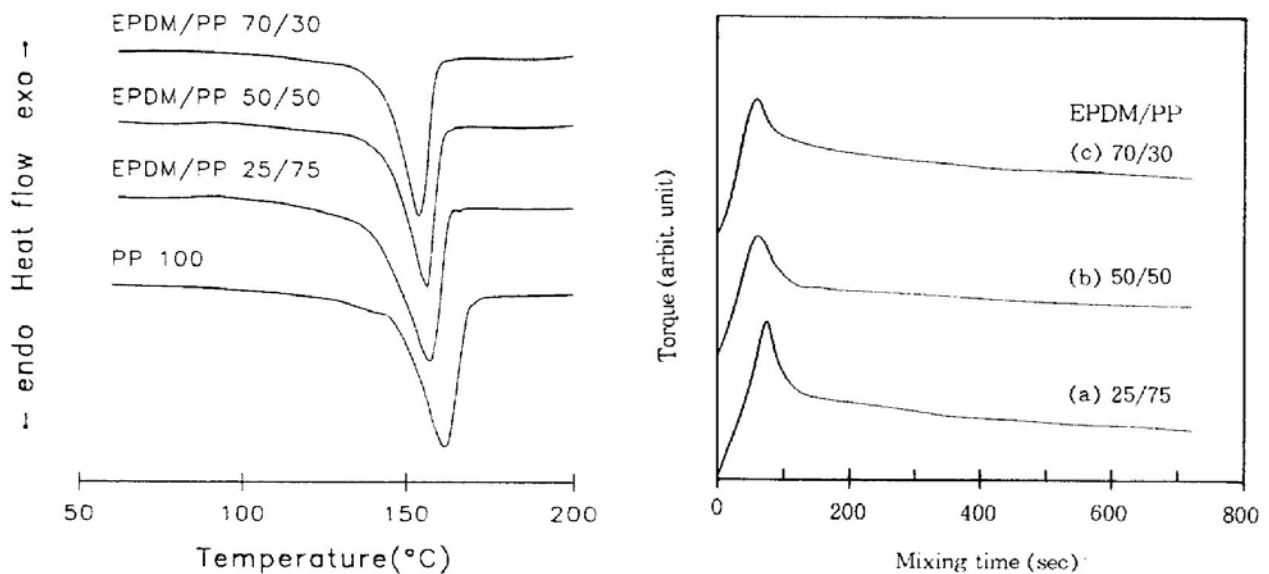


Fig 111. PP/EPDM의 단순 블렌드

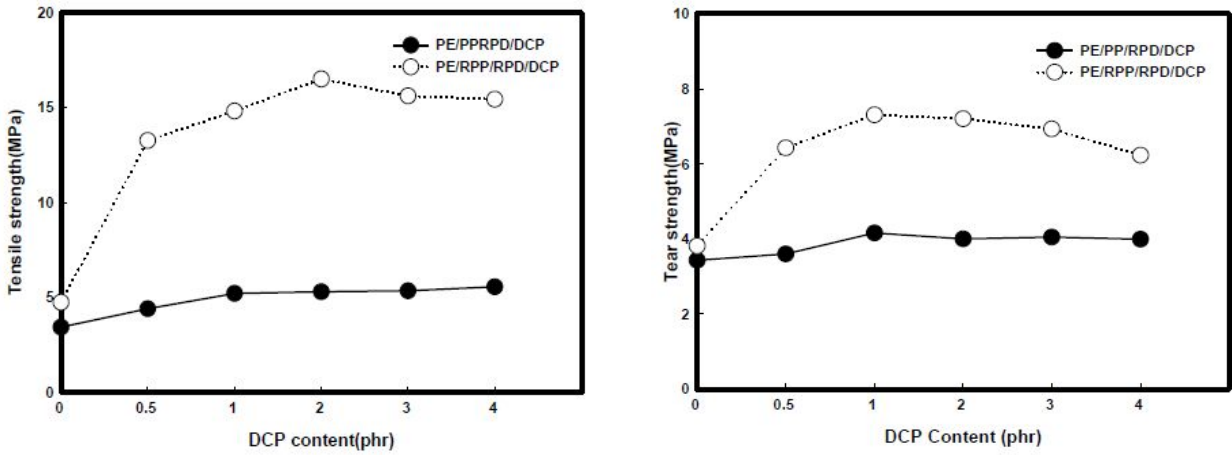


Fig 112. DCP를 이용한 PP/EPDM의 기계적 특성 변화

가교 밀도가 높으면 기계적 특성이 향상된다는 결과대로 DCP를 이용하여 0.5, 1, 2, 3, 4PHR 을 이용해 인장강도와 절단강도를 비교한 결과 Fig 112에서 보는 바와 같이 DCP의 함량은 2PHR일때 우수한 특성을 나타낸다.

## 8절 고품분석 및 Trunk Mat. 부품의 Failure Scheme

### 1. 고품분석

#### 가. Trunk Mat. 부품 회수

Rice Husk 보강 복합소재의 자동차부품소재 적용을 위하여 기존 소재의 문제점을 개선 하기 위하여 Target 부품인 Trunk Mat.를 충남 천안 폐차장에서 각각 1년, 3년, 5년, 10년차의 고품을 회수하여 Field Failure Scheme을 규명하고 내구성 향상에 기여하는 배합기준을 설정하기 위한 연구를 진행하였다.







Fig 113. 고품분석을 위한 Trunk Mat. Sampling

**(1) Trunk Mat. 배면 SEM 분석**

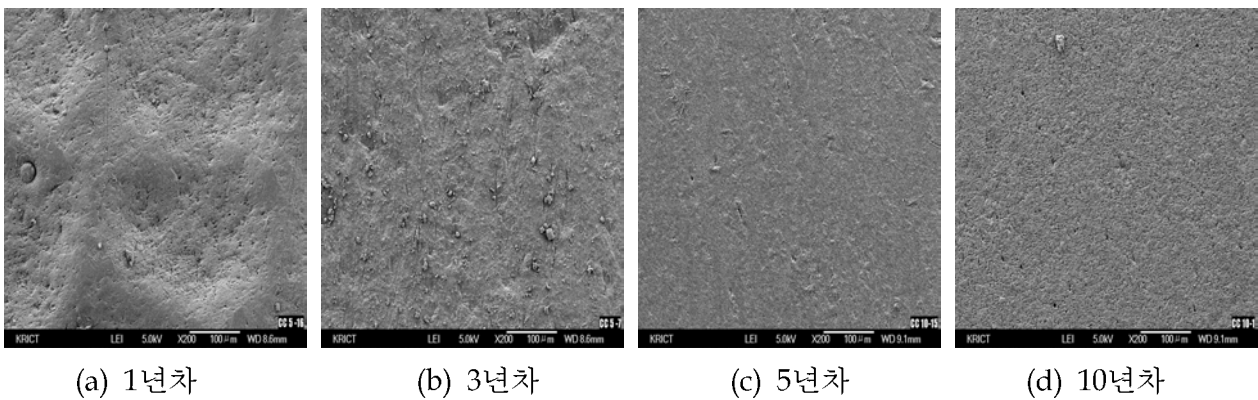
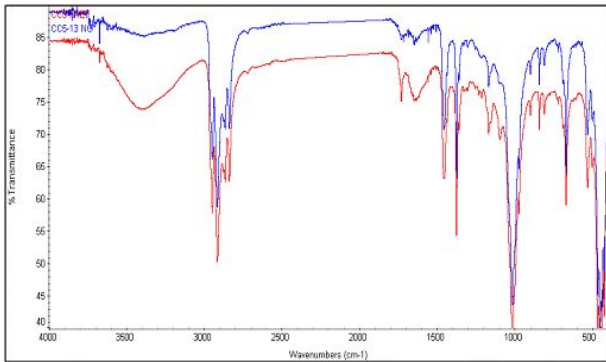


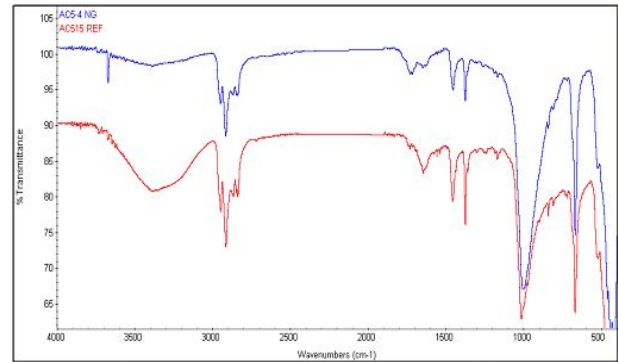
Fig 114. Trunk 고품의 배면(SEM) 형태 분석

Fig 114에서 보는 바와 같이 1년차의 고품에서는 표면이 매끄러운 신제품과 동일한 형태의 구조를 가지고 있고 3년차에서도 1년차와 구조적으로는 변화를 보이고 있지 않지만, 5년차의 Sample에서는 Micro-Crack이 조금 관찰되었고 10년차에서는 Micro-Crack이 성장되어있는 형태를 보이고 있다. 결과적으로 5년 이후부터가 소재자체의 열화가 진행되는 시점으로 파악되었다.

## (2) Trunk Mat. 부품의 화학적 상태분석



(a) 1년차와 5년차의 화학상태 비교

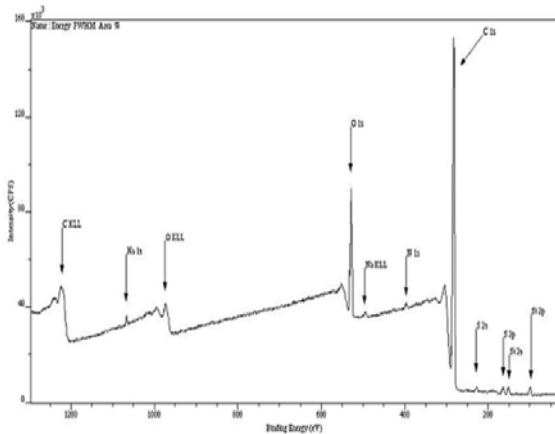


(b) 1년차와 10년차의 화학상태비교

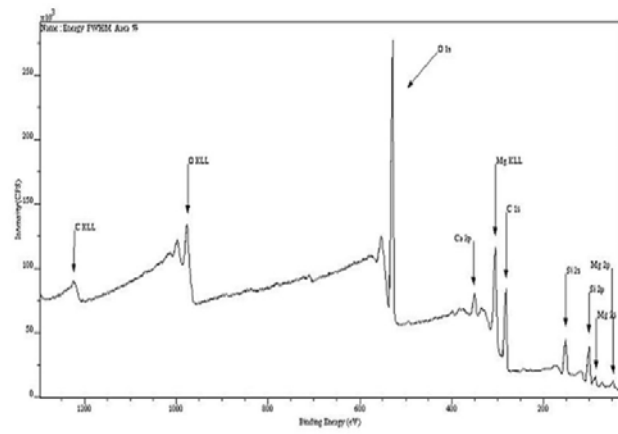
Fig 115. Trunk Mat. 고품의 화학적 상태분석

Fig 115는 1년, 5년, 10년 고품의 화학적 상태분석 결과이다. 1년차와 5년차의 결과에서 보면 C=O 그룹의 분자량의 증가와 -OH 그룹의 분자량 증가로 말미암아 열화에 의한 징후로 관주 된다. 10년차의 결과에서도 5년차의 결과와 동일한 경향을 가지므로 환경변화에 따른 여러 가지의 열화에 의한 경향이라 판단하였다.

## (3) 노출면의 표면 성분 분석 (XPS)



(a) 5년차 표면분석(XPS)



(b) 10년차 표면분석 (XPS)

Fig. 116. Trunk Mat. 고품의 표면 성분분석

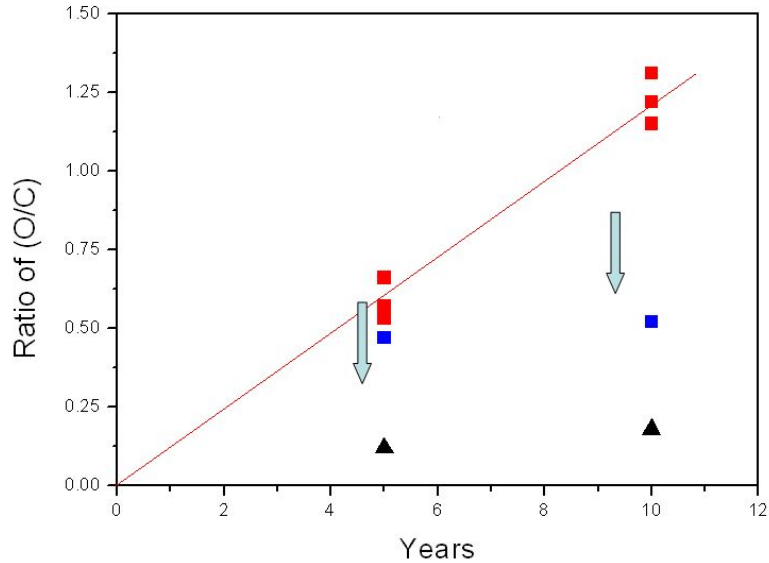





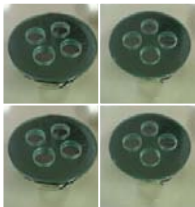

Fig 117. 5, 10년 고품에서 XPS 결과를 토대로 한 탄소와 산소의 비율

Fig 116은 Trunk Mat.의 노출면을 Sampling 하여 XPS로 표면 분석을 한 결과이다. 또한 Fig 117은 5년 고품 10년 고품에서의 탄소와 산소의 비율을 나타낸 결과이다. 이 결과에서 보여 지는 것처럼 산소의 함량이 많이 증가된 양상 및 탄소의 비율이 감소된 양상을 확인할 수 있다.

#### (4) 냄새, HCHO 방출량 변화

냄새 시험은 Table 44에서 보는 바와 같이 데시게이터 내에 Trunk Mat. 고품을 12cm<sup>2</sup>로 재단하여 넣고 밀봉한 후 내열 챔버 내에서 100℃ 온도로 2시간동안 Aging 하고 상온에서 1시간 방치 후 관능평가로 진행하였다. 판정기준은 1급=냄새 거의 없음, 2급=냄새를 거의 감지 할 수 없는 없는 상태, 3급=냄새가 약하게 감지되나 역겹지 않은 상태, 4급=냄새가 쉽게 감지되며 역겨움, 5급=강하고 역겨운 냄새로 기준하고 실험 하였다.

Table 44. 냄새시험 조건 및 순서

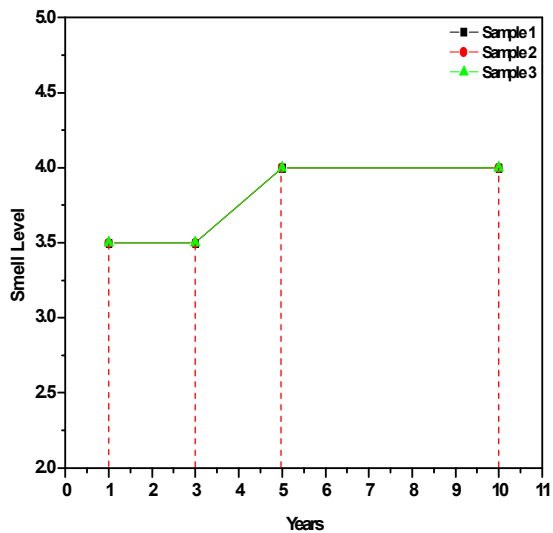
Sample (4cmX3cm)	데시게이터 Vaccum	Oven Aging (100℃ /2hr)	상온 방치 (1hr)	관능평가
				

Trunk Mat. 고품의 포름알데히드 방출량 분석을 위해 Table 45에서 보는 바와 같이 포름알데히드 간이측정장비인 ZX300XP를 통해 측정하였다. 측정 Sample은 36cm<sup>2</sup>(4X9)로 재단하여 터들러백 내에 넣고 질소가스 충전 후 실링하고 Oven 65℃에서 2시간동안 Aging 후 30분간 방치 하여 측정하였다.

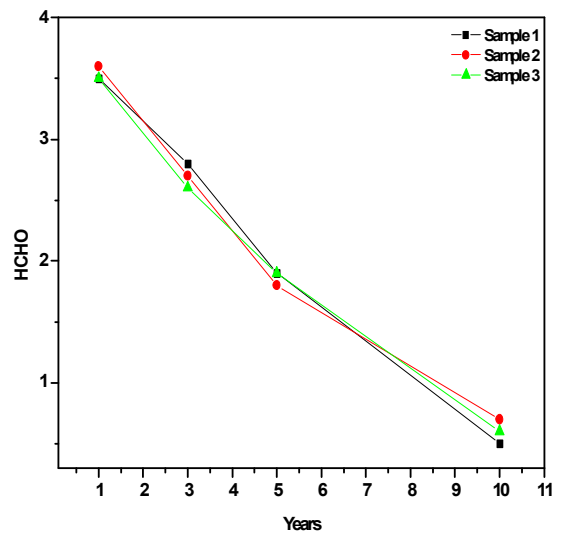
Table 45. HCHO 측정 방법

Sample (4cm X 9cm)	터들러 백 N2 가스 충전 및 실링	Oven Aging (65°C / 2hr)
		
상온 방치 (30min)	간이측정	측정
		

그 결과 Fig 120에서 보는 바와 같이 냄새평가에서는 고품 1년차와 3년차에서는 3.5등급으로 유지되었으나 5년차 고품에서는 4등급으로 냄새가 쉽게 감지되며 역겨운 냄새의 유형을 나타냈다. 또한 포름알데히드(이하 HCHO) 방출량은 1년차에서는 3.5PPm 수준이었으나 3년차에서는 2.8PPm, 5년차에서는 1.9PPm, 10년차에서는 0.9PPm으로 차량이 오래됨에 따라 HCHO의 방출량은 감소되는 경향을 나타냈다.



(a) 냄새시험 결과



(b) HCHO 방출량 시험 결과

Fig 118. Trunk Mat. 고품의 냄새 및 HCHO 방출량 시험 결과

(5) Trunk Mat. 필드 고품의 하중 변화

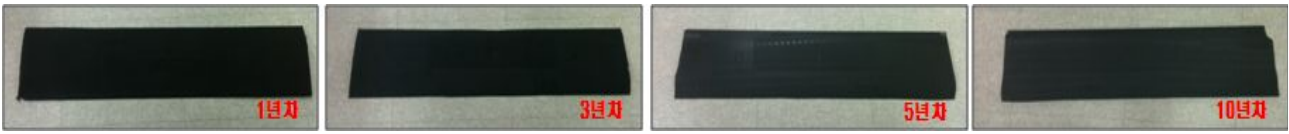


Fig 119. Trunk Mat. 하중 Test용 부품

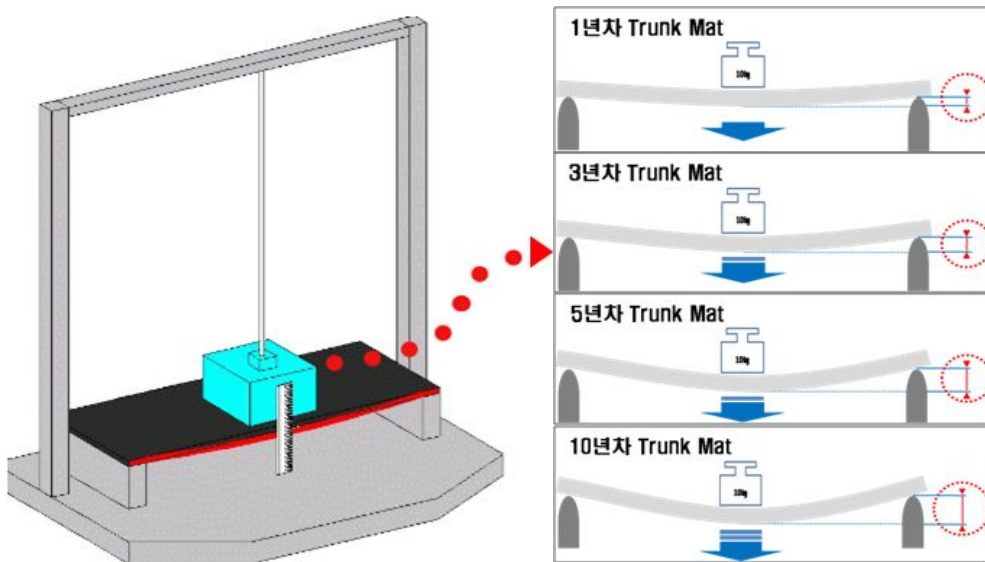


Fig 120. 하중변화 Test 결과

Trunk Mat. 필드제품을 가지고 하중 변화를 비교분석하였다. Test Jig는 Fig 120에서 보는 바와 같이 Trunk Mat를 양쪽 끝단으로 고정 되도록 재단하였다. 그 결과 Fig 121에서 보는 바와 같이 1년차, 3년차 고품에서는 자동차 기준(10Kg 하중을 주었을 때, 하중 변형량 10mm)에 8mm, 10mm로 만족하는 결과를 보였으나 5년차부터는 11.5mm의 변형량, 10년차에서는 16.5mm의 변형을 보여 자동차 기준에 불만족하는 결과를 보였다.

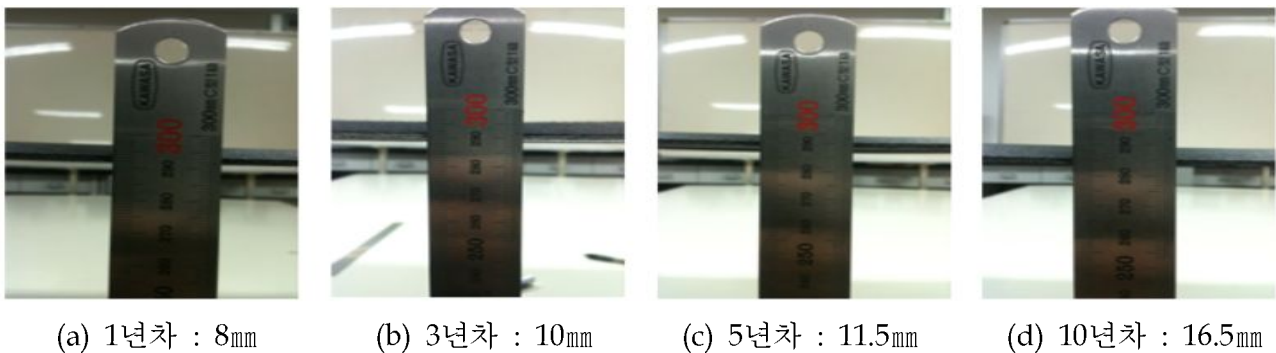


Fig 121. 고품의 하중변화에 따른 변화 시험 결과

## 2. 고품분석 후 Failure Mode (Scheme)



Fig 122. 자동차의 사용 환경 조건

자동차는 고온, 다습, 냉간의 환경조건을 모두 견뎌야하는 운송수단으로 고품분석을 결과를 토대로 필드제품의 고장 Mechanism Scheme을 추론하였다. 최초 1~3년차 까지는 신제품과 거의 유사한 물성과 표면구조를 가지지만 5년차가 되면서 미세 균열이 생성되고 점진적인 균열이 성장되어 본디 물성을 상실하는 경향으로 최종 고장에 이르는 경향을 나타낸다.

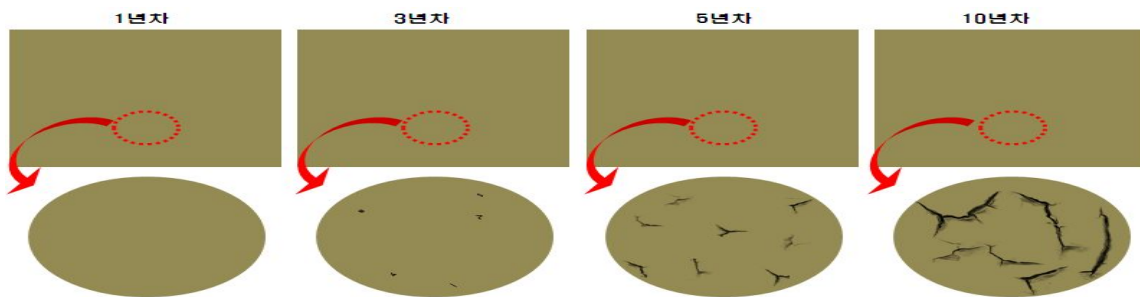


Fig 123. 사용시간에 따른 표면 구조의 패턴

또한, 5년차부터 냄새평가 후 내열조건에서는 냄새가 증가되는 형태를 나타내며, HCHO 방출량은 오히려 차량이 지날수록 오히려 감소하는 경향을 나타냈다. 그리고 차량이 5년차가 되면서 하중의 변화가 현저히 나타남에 따라 물성의 저하의 현상도 동시에 수반되며 이는 분석결과에서도 보여지 듯 열화의 징후에 기인하는 것으로 판단하였다.

## 2. Trunk Mat. 고품분석을 통한 내구성 향상(사용 환경을 고려한) 배합기준 연구

### 가. 고강도 경량 소재 배합 연구를 위한 Coupling Agent 제조

1차년도에서는 고강도 배합기준을 친환경성을 고려하여 대나무 섬유를 첨가하여 강도를 증진하였다. 하지만 Rice Husk의 활용방안을 고려하여 왕겨를 추가 투입하여 강도를 증진할 수 있는지 여부를 확인하기 위하여 Rice Husk 섬유의 Volume을 증량하여 추가 하고 자체 제작한 PP-g-MA를 통해 시험하였다. 또한 내열성과 내한성을 증진하기 위하여 EPDM을 15% 함께 컴파운딩 하였다.

## (1) 서론

폴리올레핀(poly-olefins) 계열의 고분자 사슬 내에 반응성기를 도입하는 방법은 선행 연구자들에 의해 여러 가지의 공정을 통하여 연구되었으며 최근에는 올레핀 계열을 벗어나 고무계 및 아크릴계 고분자 사슬에도 반응성기를 도입하는 연구 중에 있다. 본 연구에서는 올레핀 계열의 고분자 중 기계적, 열적 특성이 우수한 폴리프로필렌(poly-propylene, PP) 사슬 내 산 무수물을 도입함으로 사슬을 연장시키고 분자량 증가와 함께 충격강도의 향상과 함께 반응성기를 가지는 첨가제와 더불어 Rice Husk 섬유의 계면 결합력의 향상을 꾀하기 위함으로 동방향 회전 압출기를 이용하여 반응압출을 시행하였고 압출 조건 및 체류시간에 따른 최적의 조건을 찾아 MAH(1% 고정)의 개시제의 함량을 달리하여 제조 하였다.

## (2) 실험

개발에 사용된 매트릭스로는 반결정성(semi-crystalline) 고분자인 PP는 에틸렌 단량체가 PP 사슬에 소량 도입된 CO-PP를 사용하였으며 산 무수물과 개시제는 T-부틸퍼벤조에이트 Fluka사에서 제조된 95% 이상의 순도를 가지는 결정형태 제품을 이용하였다. MAH의 비율은 1%로 정량하고 반응개시제의 함량은 0.05wt%, 0.06wt%, 0.07wt%로 정량하여 시험되었다. PP 표면에 MAH의 균일한 분산을 위하여 고속 회전 혼합기를 이용하였으며 2분정도 2500rpm/mm의 속도로 교반하였다. T-부틸퍼벤조에이트의 개시반응이 50℃에서 발생할 가능성 때문에 교반 시간을 조절 하였으며 압출 조건은 Table 45에서 보는 바와 같이 스크류 스피드는 100rpm으로 하고 체류시간을 180초, 바렐 온도는 평균 160℃에서 진행하였다. 또한 제조된 PP-g-MA의 MAH의 그래프트율을 측정하기 위하여 열 압축기를 이용 Film 형태로 하여 ATR 결과의 특정 면적을 통해 그래프트율을 예측하였다.

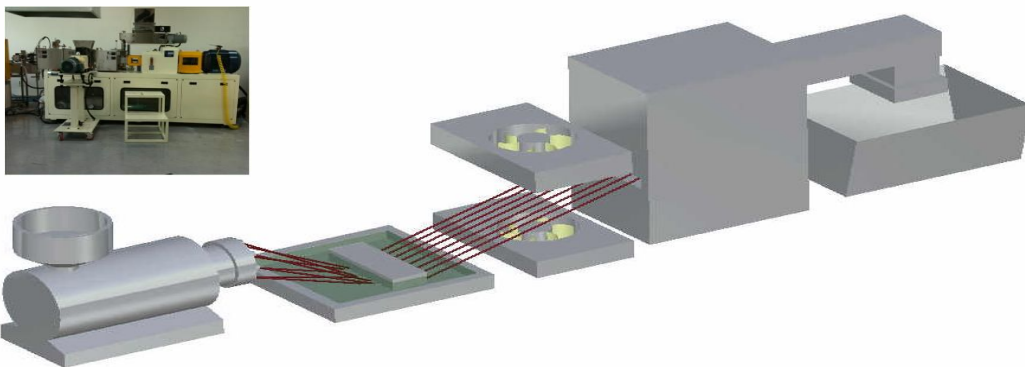


Fig 124. 반응압출을 통한 PP-g-MA 제조

Table 46. 반응 압출 조건

Screw speed (rpm)		Vent Barrel		Residence time (sec)		Barrel temperature (℃)	
100		6		180		160	
Barrel temperature (℃)							
1	2	3	4	5	6	7	die
150	150	150	160	160	160	160	150

### (3) 결과

MAH의 반응개시제의 함량에 따른 그래프트율을 분석하였으며 일반적인 반응 압출 시 PP 사슬 내에 MAH가 그래프트되었을 때의 메커니즘은 Fig 125에 나타내었다.

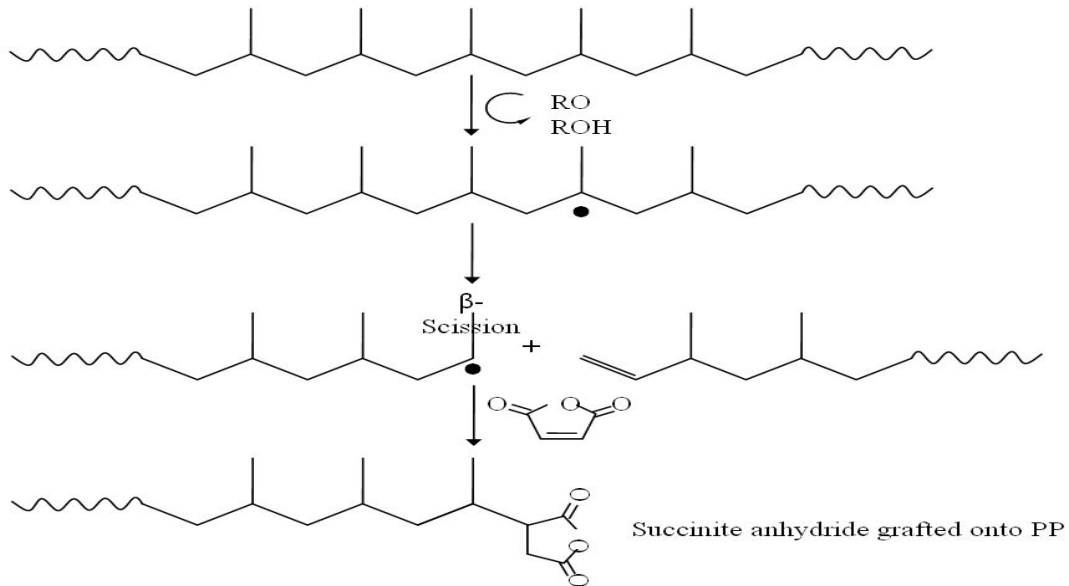


Fig 125. PP-g-MA제조를 위한 반응 압출 메커니즘

산무수물 및 반응 개시제의 그래프트율을 확인하기 위하여 ATR 측정 결과를 Fig 128에 나타내었으며 순수한 PP 및 MAH가 그래프트된 PP의 흡수 피크를 통해 PP분자 사슬 내 그래프트된 것을 확인하였다. 또한, ATR 스펙트럼에서 나타나는 PP-g-MA의 피크를 Fig 128에서 관찰하였을 때,  $1796\text{cm}^{-1}$ 에서 카보닐기의 강한 피크가 발생되었으며, 약한 흡수 피크가  $1796\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 이 두 피크들로 하여금 PP에 MAH가 그래프트된 것임을 확인 할 수 있었으며 0.05wt%, 0.06wt%, 0.07wt% 중 0.06wt%의 반응 개시제가 첨가된 PP에서 가장 높은 그래프트율을 가진다는 결과를 내릴 수 있었다.

### (4) 결론

반응성기를 가지는 산 무수물을 폴리프로필렌에 도입함으로써 PP/극성 고분자의 블렌드 및 PP/대나무 섬유 복합소재 제조에서 계면과 계면 사이의 물리적 결합이외의 화학적 결합을 향상시키고 기계적 특성을 극대화하기 위하여 반응개시제의 처방량에 따른 그래프트율을 ATR을 통해 확인할 결과 반응개시제의 함량은 0.06wt%일 때 가장 우수한 그래프트율을 확인하였다.



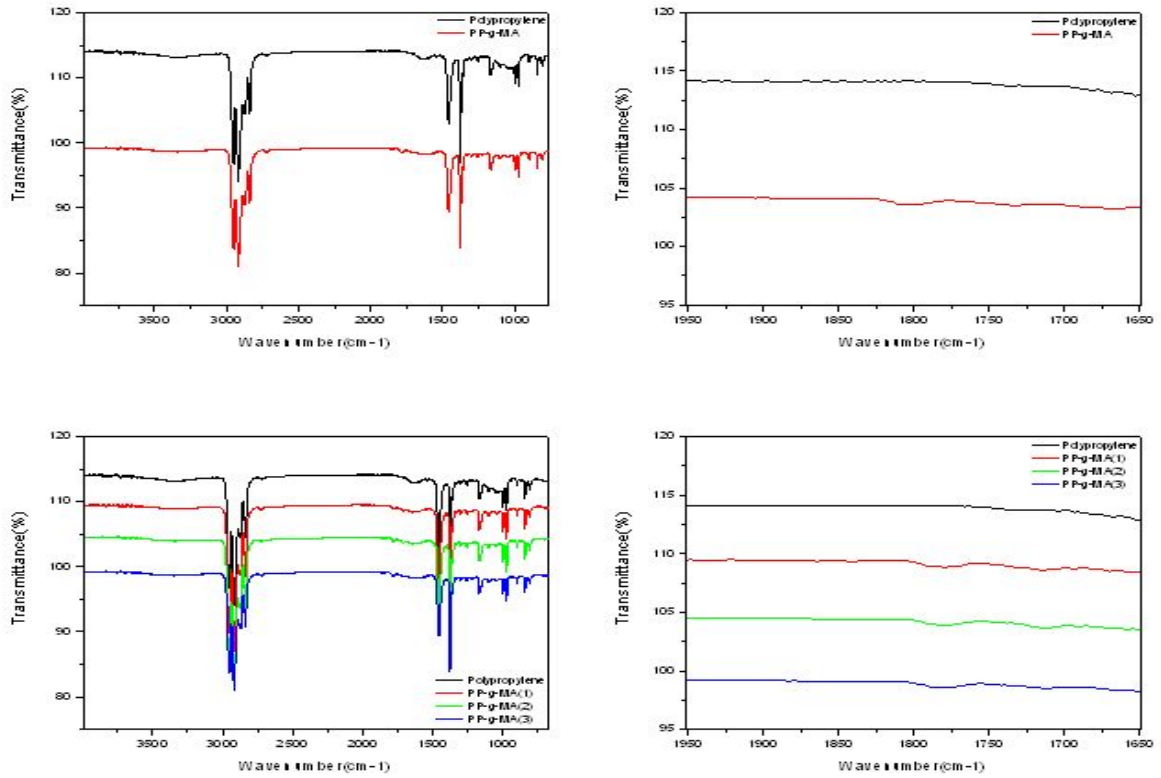


Fig 126. 반응개시제에 따른 그래프트율 비교

### 나. 직접 개발 제조한 Coupling agent를 첨가한 Rice Husk의 기계적 특성

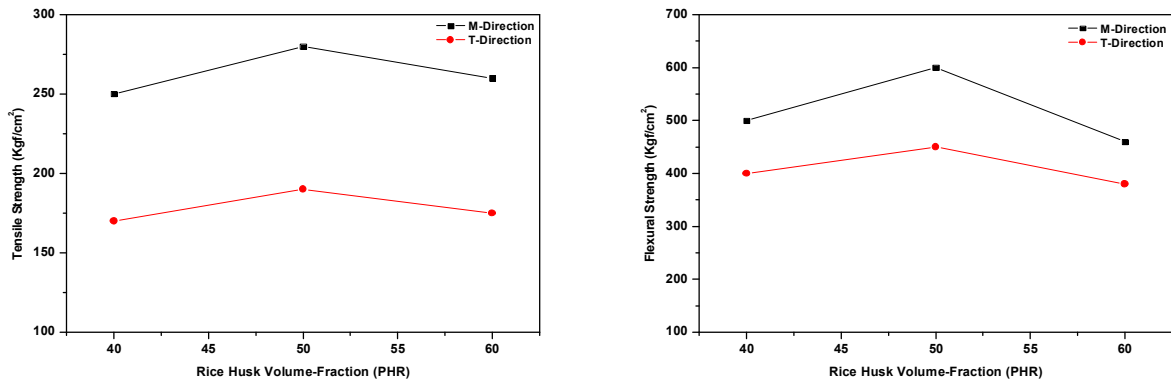


Fig 127. Volume Fraction 향상조건에 따른 기계적 물성 비교

Trunk Mat.의 기계적 성능 증진과 Rice husk 섬유와 기질 고분자와의 계면 결합력 향상을 통해 기계적 특성의 향상을 위하여 자체 개발 제조한 PP-g-MA 5PHR을 처방하여 198 $\mu$ m 섬유 길이로 Rice Husk 섬유의 Volume-Fraction에 따른 기계적 물성 변화를 관찰하였다. 그 결과 Fig 127에서 보는바와 같이 Rice Husk 섬유를 40, 50, 60%를 시험한 결과 50%에서 가장 우수한 결과를 나타냈다. 그래서 최종적으로 Rice Husk 섬유의 사이즈와 보강비율은 198 $\mu$ m, 50%로 설정하였으며 PP-g-MA(자체 제작)는 5PHR을 처방한 기준으로 배합기준을 설정하였다.

## 다. 냄새 및 HCHO 저감 연구

고품 분석 결과 Trunk Mat.는 차량이 경과함에 따라 냄새특성이 증가하고 HCHO 방출 특성이 증가되는 경향을 보이고 있는 바와 같이 냄새 및 HCHO를 저감 할 수 있는 방안을 연구하였다. 1차년도에서는 표면개질을 통해 냄새저감과 HCHO의 저감을 꾀하였지만 친환경적이지 못한 단점과 처리 후 용제의 폐수처리에 불리한 특성을 가지고 있으므로 다양한 흡착조제를 통한 처리를 강구하였다.

### (1) 제올라이트를 통한 냄새, HCHO 저감 방안

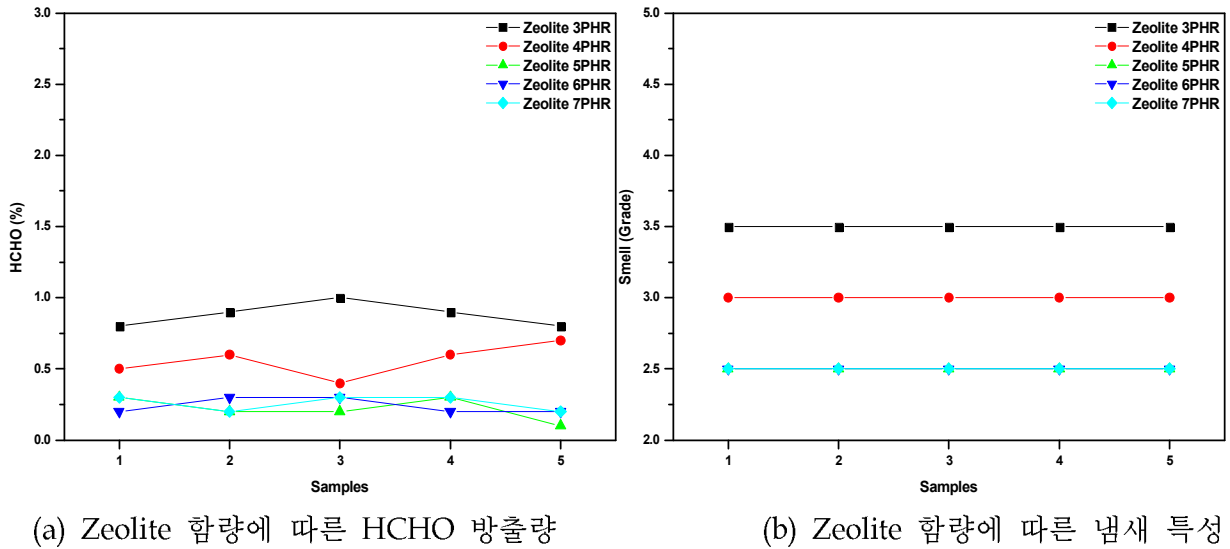
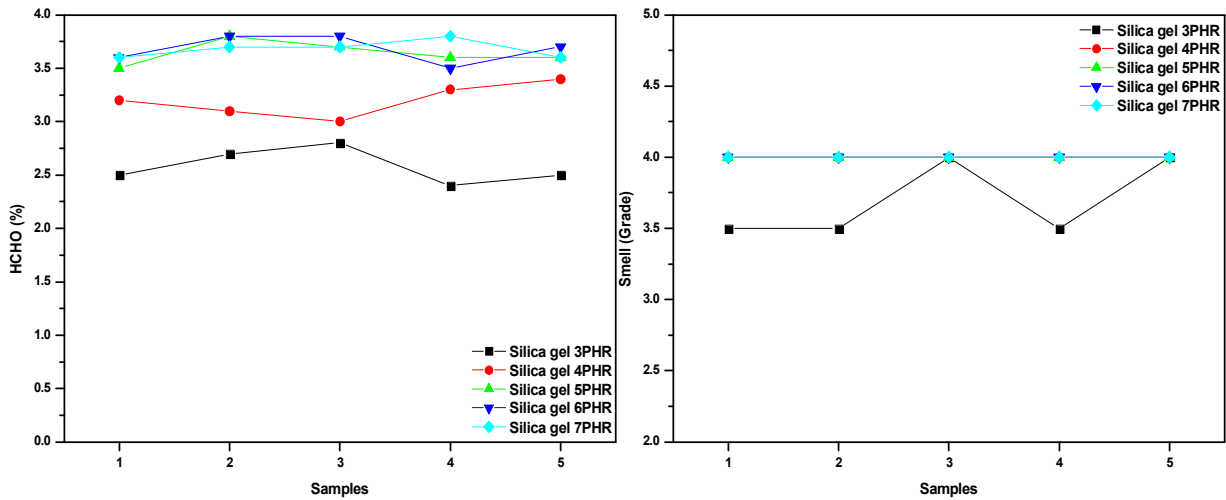


Fig 128. Zeolite 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화

제올라이트는 일산화탄소, 암모니아, 황화수소 등 강력한 유해 가스 흡착제로 사용되고 있어 Trunk Mat. 용 소재에 각각 3PHR, 4PHR, 5PHR, 6PHR, 7PHR를 첨가하여 HCHO 및 냄새특성을 비교분석하였다. Fig 128에서보는 바와 같이 5PHR에서 HCHO의 방출량이 가장 우수한 특성을 나타냈다. 또한 냄새특성도 5PHR 첨가했을 때 가장 우수한 냄새저감 효과를 확인하였지만 자동차 기준에 미달되는 특성을 나타냈다.

## (2) 실리카겔을 통한 냄새, HCHO 저감 방안



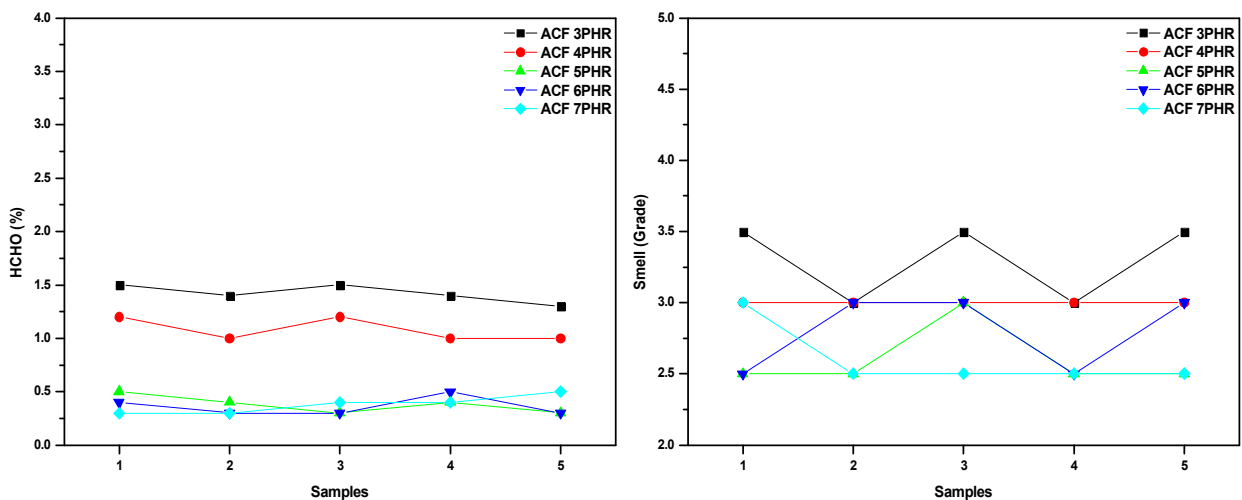
(a) Silica gel 함량에 따른 HCHO 방출량

(b) Silica gel 함량에 따른 냄새 특성

Fig 129. Silica gel 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화

실리카겔은 무기 다공성 고체로 기체 건조공정에서 주로 이용되며 크로마토그래피용 흡착제로 사용된다. 황산과 규산소다의 상호작용으로 형성되며 미세한 구멍들이 서로 연결되어 방대한 그물로 연결된 과립형 비결정상 입자이며 광대한 표면적에 따른 자연적인 흡착현상과 응축현상으로 물과 알코올, 하이드로카본, 기타 화합물을 흡수하는 흡착능력이 아주 뛰어나 Trunk Mat. 소재에 각각 3PHR, 4PHR, 5PHR, 6PHR, 7PHR를 첨가하여 HCHO 및 냄새특성을 비교 분석하였다. Fig 132에서 보는바와 같이 HCHO 및 냄새저감특성이 전혀 없는 결과를 보인다. 원인으로서는 압출온도에 비해 용점이 낮아 Silica gel이 열분해 된 결과로 사료된다.

## (3) ACF를 통한 냄새, HCHO 저감방안



(a) ACF 함량에 따른 HCHO 방출량

(b) ACF 함량에 따른 냄새 특성

Fig 130. ACF 함량에 따른 HCHO 방출량 변화 및 냄새특성 변화

포름알데히드와 같은 휘발성유기화합물의 일반적인 처리방법에는 흡착, 세정, 고도산화 등이 적용되고 있으며 그 중 활성탄을 이용한 흡착방법이 가장 보편적으로 활용되고 있다는 것에 착안하여 Trunk Mat. 소재에 각각 3PHR, 4PHR, 5PHR, 6PHR, 7PHR를 첨가하여 HCHO 및 냄새특성을 비교분석하였다. Fig 130에서 보는바와 같이 ACF의 첨가량이 증가됨에 따라 HCHO의 방출량 및 냄새저감 특성이 구현됨을 확인 할 수 있다.

**(4) 흡착조제 첨가 후 비중 변화**

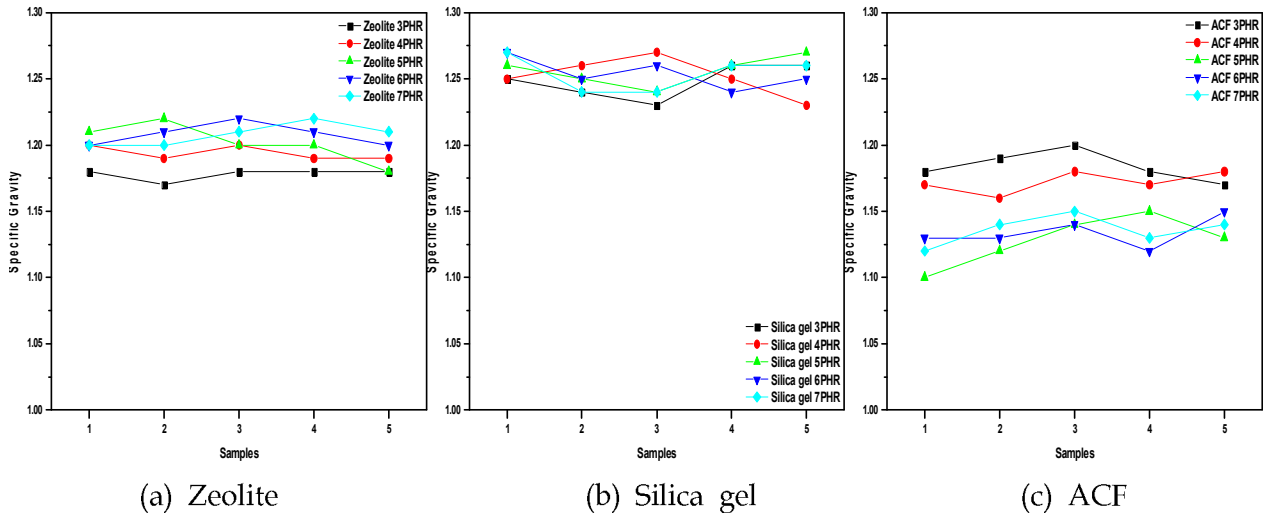
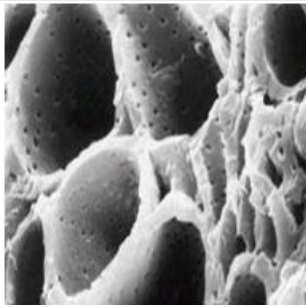
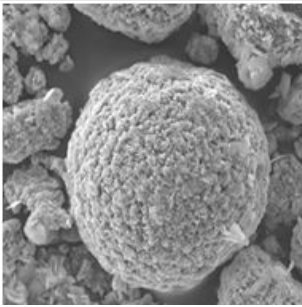
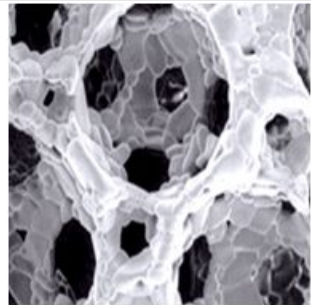





Fig 131. 흡착조제 첨가량에 따른 비중변화

Fig 131은 흡착조제의 종류 및 함량에 따른 비중변화 결과이다. Zeolite 비중 변화에서는 3PHR일 때 우수한 비중을 나타냈지만 HCHO 방출량 및 냄새저감 특성에 비례하지 않은 결과를 나타냈으며, Silica gel은 HCHO 및 냄새저감특성이 없음에도 비중이 큰 폭으로 상승된 형태를 나타내고 있으며, ACF는 5PHR에서 HCHO 및 냄새저감 특성의 향상과 더불어 비중 값도 가장 낮은 결과를 나타내 주고 있다. 결과적으로 걸보기 비중이 낮은 ACF의 첨가에서 가장 우수한 비중 값을 확인 할 수 있었다.

(5) 흡착조제(ACF, Silica gel, Zeolite)를 이용한 최종 결과

Table 47. ACF, Silica gel, Zeolite를 이용한 Test 결과

	ACF	Silica gel	Zeolite
Specimens & SEM			
			
Specific Gravity	1.12	1.12	1.21
Smell(Grade)	3	4	3
HCHO(PPm)	0.3	1.2	0.6
Bursting Strength(kgf/cm <sup>2</sup> )	20.5	15	16

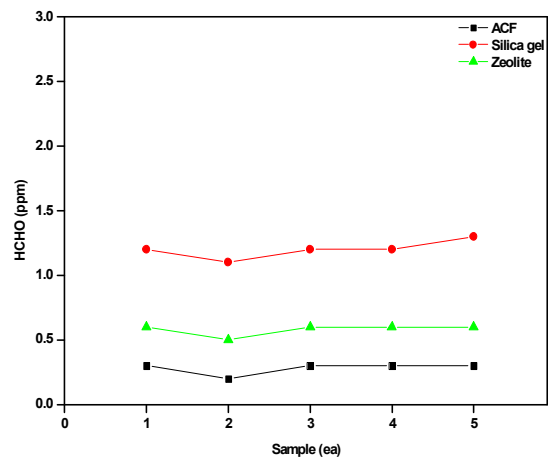
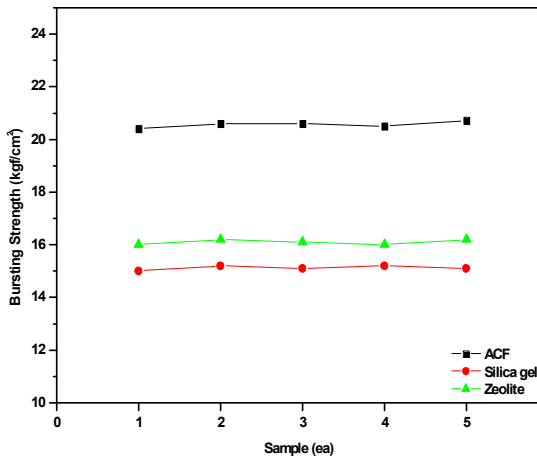


Fig 132. 냄새 및 HCHO저감을 위한 처방조제의 첨가제 따른 파열강도 및 HCHO 방출량

Table 47과 Fig 132의 결과에서 보여지는바와 같이 ACF>Zeolite>Silica gel 순서로 HCHO의 흡착능력이 관찰되었으며, 파열강도 수준도 ACF가 첨가된 제품에서 가장우수하게 관찰되었다.

# 9절 최적 배합기준을 통한 시제품 제작 및 내환경 평가

## 1. 시제품 제작

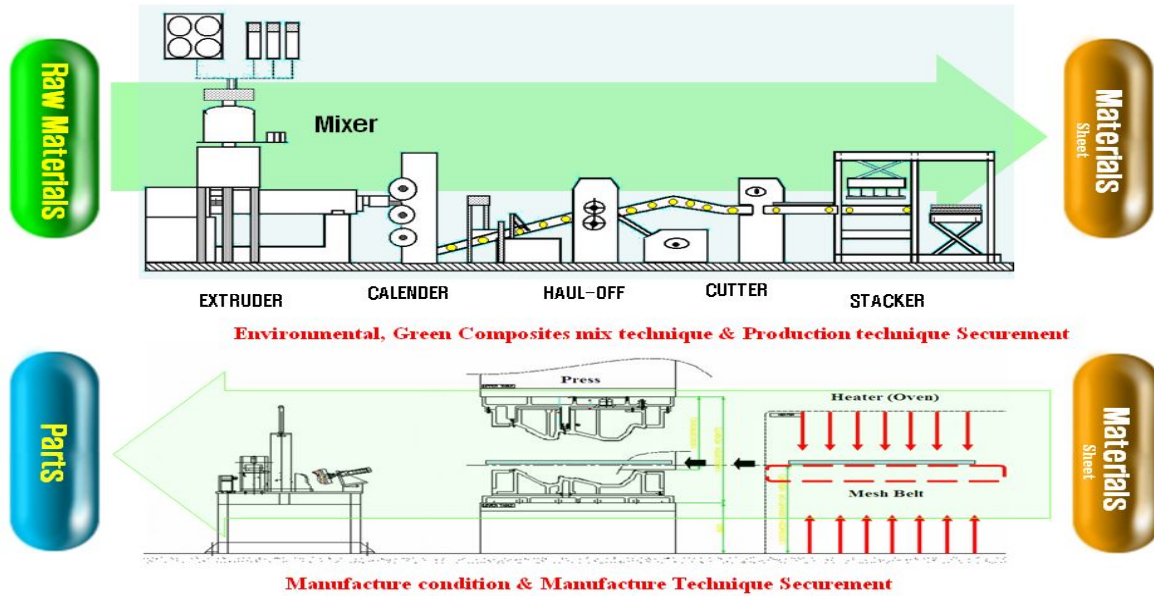


Fig 133. Trunk Mat. 시제품 제작

Rice Husk 섬유 보강 복합재 시제품제작을 위하여 양산용 T-Die 압출기를 이용하여 1차년도 연구내용과 동일하게 Sheet 제작을 진행하고 양산용 프레스 공정을 통해 시제품 제작을 진행하였다. 소재의 구성은 Fig 134에서보는 바와 같이 표면부직포를 600g, 배면부직포를 60g으로 하여 제작하였다. 압출온도는 240℃에서 진행하였으며 프레스 조건은 250도 1분30초 오븐예열 후 압축하여 제품을 얻었으며 이 재료를 통해 내환경성 시험을 진행하였다.

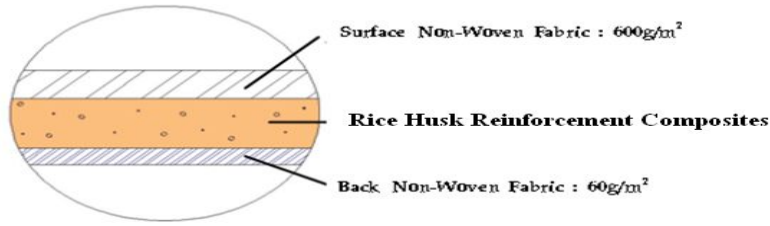


Fig 134. Rice Husk 보강 복합재를 통한 Trunk Mat. 소재의 구조

## 2. 내환경시험

### 가. 내환경시험을 위한 장비



(a) 내열성 (b) 항온항습기 (c) 열충격시험기 (d) ATR (e) 영상현미경

Fig 135. 내환경시험 장비 및 분석 장비

### 나. 내환경시험 방법

#### (1) 내열성시험

내열성 시험은 일반적으로 열을 받아도 흐트러짐 없이 안정된 물질임을 확인하기 위한 시험 방법으로 가속계수는 실험과 이론에 입각하지 않은 상태에서 Fig 135 (a)의 내열성 Chamber를 통해 각각 90℃, 100℃, 140℃에서 4주 시간 동안 Aging 한 후 치수변화율 및 두께변화율을 시간에 따라 비교하였다. 그 원인으로는 Table 47에서 보는 바와 같이 자동차 기준에 준하는 규정온도를 기준으로 하였으며 표면의 변화특성 및 화학적 상태분석을 통해 열화인자를 파악하는 실험을 진행하였다.

Table 48. 자동차 내장 부품의 내열시험 기준

측정 부위	규정온도 (℃)
Crash Pad	120±2
Rear Shelf	110±2
Head Lining	90±2
차 실내 중앙 분위기	80±2

## (2) 내한성시험

내한성 시험은 재료가 저온에 노출되었을 때 물성의 저하하는 것에 대한 저항성을 말하는 특성으로 일반적으로 재료가 저온에 노출되어도 물성이 저하되지 않는 특성을 요구하므로 내열성 시험과 동일하게 Fig 135 (b)의 항온항습기를 이용하여  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서 4주 시간 동안 Aging 한 후 치수변화율 및 두께변화율을 시간에 따라 비교하고 표면변화, 화학적상태변화를 통해 물성 저하의 원인을 찾고 열화인자를 파악하는 실험을 진행하였다.

## (3) 내습성시험

내습성 시험은 재료가 일반적으로 습기에 견디어 사용 할 수 있는 성능을 말하며 습기에 잘 견디는 특성을 확인하기 위하여 시험되었으며 Fig 135 (b)의 항온항습기를 통해 시험조건은 70%, 80%, 90%에서 168시간동안 Aging 한 후 치수 및 두께변화율을 비교하고 표면 변화, 치수 및 두께 변화율을 확인 하여 열화인자를 파악하는 실험을 진행하였다.

## (4) 열충격성시험

재료가 충격적으로 급속 가열 혹은 급속 냉각 되는 형태의 시험으로 온도변화에 따른 수축 팽창이 급속히 일어난다면 표면의 균열이 수반 될 수 있고 변형에 취약한 특성을 가지므로 이러한 특성을 확인하기 위하여 Fig 135 (C)의 엘리베이터 방식의 열충격시험기를 통해 4주 시간 동안  $110^{\circ}\text{C}/-40^{\circ}\text{C}$ 에서 180Cycle 동안 시험이 진행 되었다. (열충격시험기의 원리는 엘리베이터 방식으로 고온과 저온으로 이송되어 시료의 급격한 온도변화를 주는 장비로 Up/Down 시간은 5초임)

## (5) 내열사이클성시험

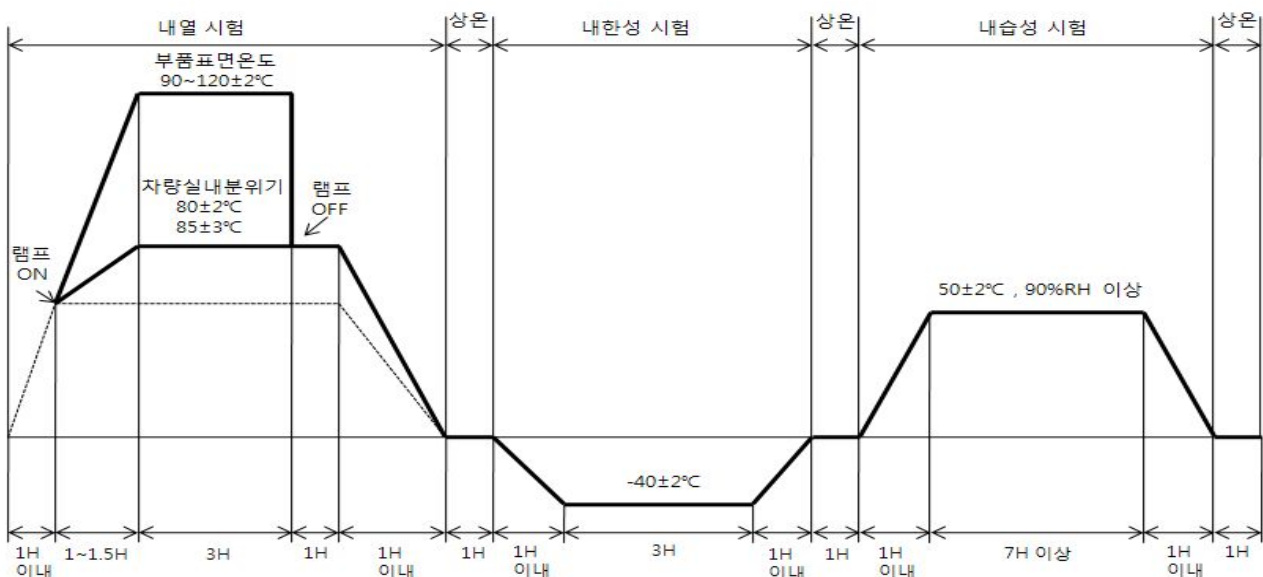


Fig 136. 내열사이클성시험 패턴



내열사이클 시험은 자동차 내장재 기준 MS 201-05 시험규격의 일환으로 Luggage Mat. 부품은 적용하지 않으나 다양한 환경에서 제품의 상태변화나 컬러 변색, 노화정도를 확인하기 위하여 시험되었고 시험조건은 Fig 136에서 보는 바와 같은 패턴으로 Fig 135 (b)의 항온항습기를 이용하여 시험되었고 총 30cycle을 시험하였다.

## 다. 내환경시험

### (1) 내습성 시험

#### (가) 내습성 시험 후 화학상태분석

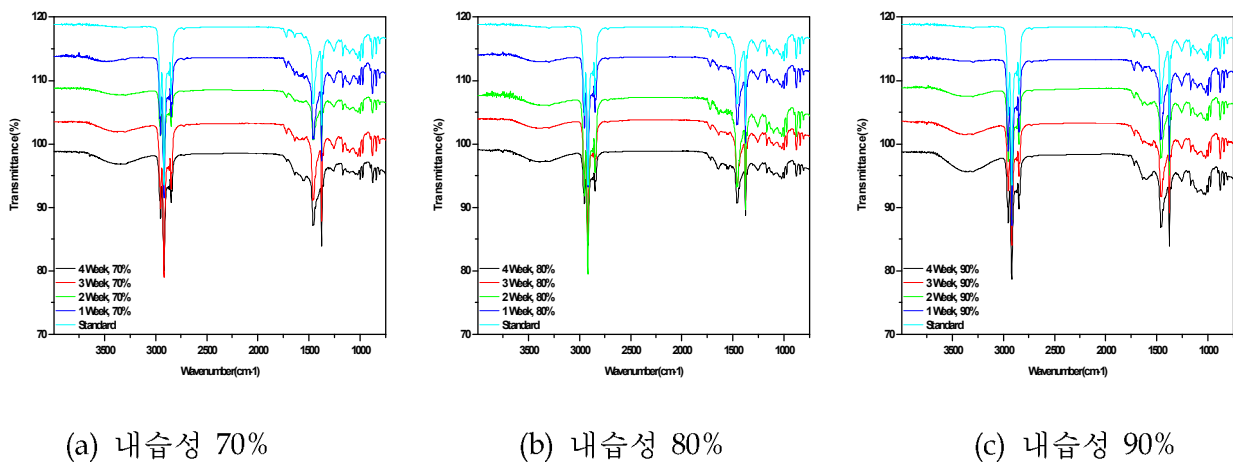


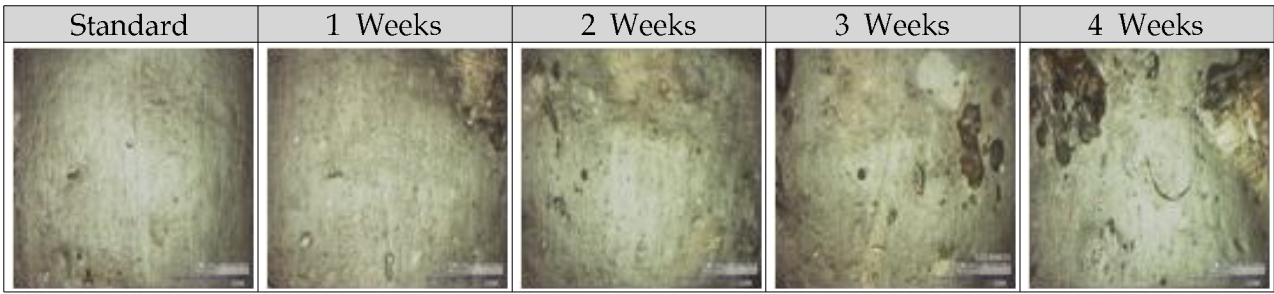
Fig 137. 내습성 시험에서의 화학 상태 분석

Fig 137은 각각 70%, 80%, 90% 내습조건에서의 화학상태분석 결과이다. 내습조건 모두 3주차부터 -OH 그룹과 C=O 그룹의 분자량 증가가 확인되었으나 표면 구조상 별다른 징후는 확인되지 않았다.

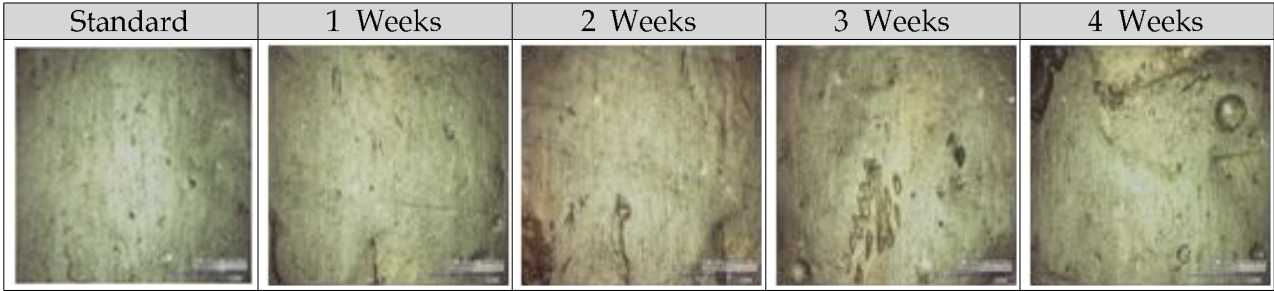
#### (나) 내습성 시험 후 표면 구조변화



(a) 내습성 70%



(b) 내습성 80%



(c) 내습성 90%

Fig 138. 내습성 시험 후 표면 구조 변화

Fig 138은 내습성 시험 후 표면상태의 구조 변화를 관찰한 결과이다. 영상현미경분석결과도 육안관찰 결과도 모두 표면상에는 별다른 변화 없는 형태를 보이고 있다.

(다) 내습성 시험 후 치수 및 두께 변화율

Table 49. 내습성 시험 후 두께, 치수 변화율

Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	0.00	0.00	0.00	1	-0.34	-0.01	-0.01	1	-0.13	-0.02	-0.02
2	0.03	-0.01	0.00	2	0.19	-0.01	-0.01	2	-0.24	-0.01	-0.01
3	0.03	-0.01	-0.01	3	-0.09	-0.01	-0.01	3	0.22	-0.01	-0.01
4	-0.16	-0.02	-0.01	4	-0.27	-0.02	-0.02	4	0.11	-0.01	-0.01
Ave.	-0.03	-0.01	-0.01	Ave.	-0.13	-0.01	-0.01	Ave.	-0.01	-0.01	-0.01






(a) 내습성 70%

(b) 내습성 80%






(c) 내습성 90%

Table 49는 내습성 시험 후 두께 치수변화율이다. 수치상으로는 온도조건 및 시험시간에 따라 치수변화는 미미하게 관찰되나 자동차 기준내의 변화로 양호한 결과로 확인하였다.






(라) 내습성 시험 후 하중변화율

Standard	1 Weeks	2 Weeks	3 Weeks	4 Weeks
				
6.3 mm	6.9 mm	7.4 mm	7.8 mm	8.2 mm

(a) 내습성 70%

Standard	1 Weeks	2 Weeks	3 Weeks	4 Weeks
				
6.7 mm	7.2 mm	7.9 mm	8.5 mm	9.0 mm

(b) 내습성 80%

Standard	1 Weeks	2 Weeks	3 Weeks	4 Weeks
				
7.0 mm	7.6 mm	8.3 mm	9.2 mm	10.3 mm

(c) 내습성 90%

Fig 139. 내습성 시험 후 하중변화율

Fig 139는 내습성 시험 조건에 따른 하중변화율을 측정된 결과이다. 내한, 내열성 시험 결과에서는 10mm 이내의 하중변화율을 보였지만 내습성에서는 80% 습도까지는 하중변화율이 10mm 이내였지만 90%조건에서는 하중변화율이 4주차에서 10.3mm로 자동차 기준에 미달되는 특성을 나타냈다.

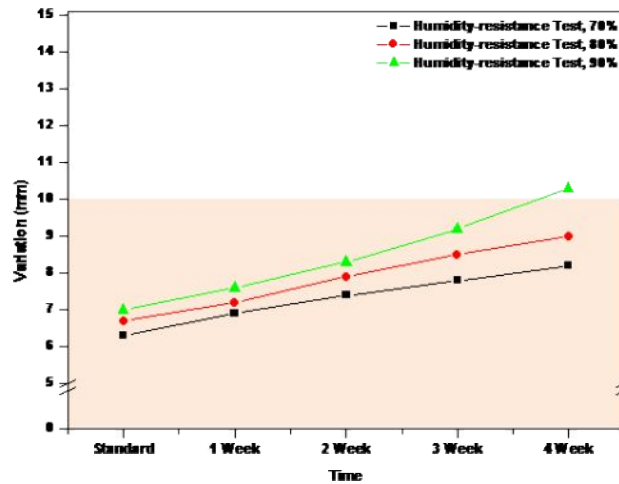


Fig 140. 내습성 시험 후 하중변화 경향

## (2) 내열성시험

### (가) 내열성 시험 후 화학상태변화

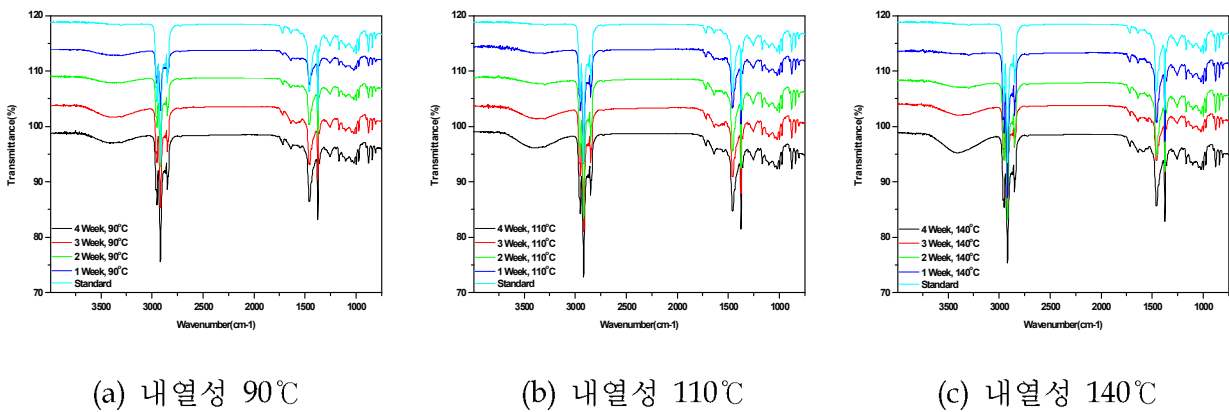
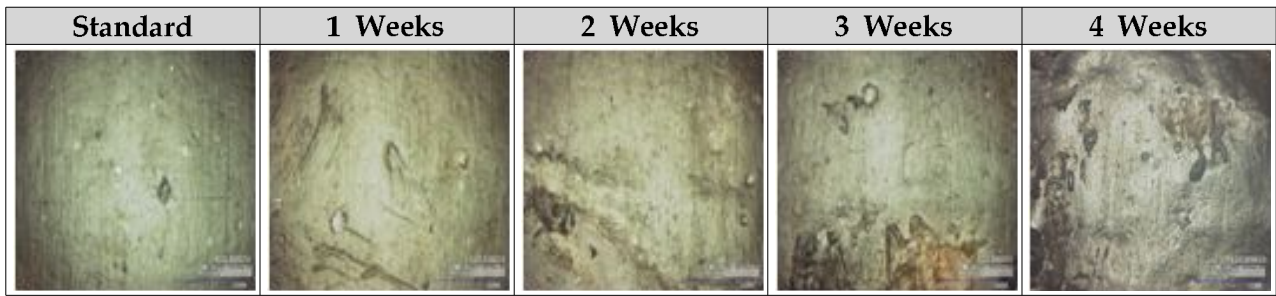


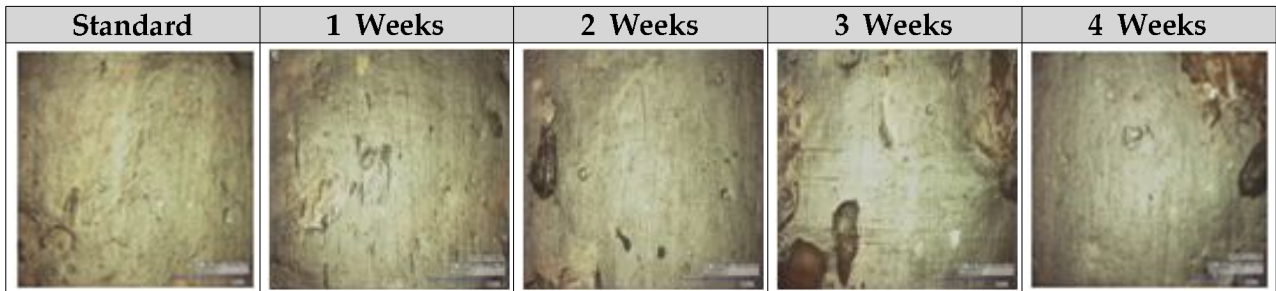
Fig 141. 내열성 시험조건에 따른 화학상태변화

Fig 141은 Trunk Mat 시제품 Sampling을 통해 각각 90°C, 110°C, 140°C에서 진행하였다. 조건설정은 90°C는 상온의 3배 가속수준으로 판단하였고 110°C는 자동차 기준의 내구성 확인을 위한 조건으로 판단하였으며, 140°C는 ASTM D 3012 PP수지의 열-산화 안정성을 위한 표준 시험법을 준용하기 위한 조건으로 시험되었다. 90°C, 110°C, 140°C 조건 모두 4주차부터 C=O 그룹의 분자량 증가와 더불어 -OH 그룹의 분자량의 증가가 미미하게 감지되었으며 이는 열열화에 기인한 것으로 판단하였다.

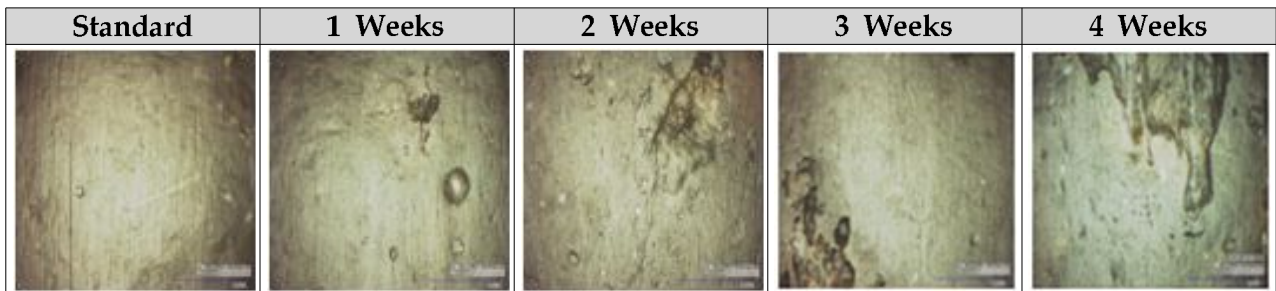
(나) 내열성 시험 후 표면 구조변화



(a) 내열성 90°C



(b) 내열성 110°C



(c) 내열성 140°C

Fig 142. 내열성 시험 후 구조변화

Fig 142는 내열성 시험 후 표면상태의 구조 변화를 관찰한 결과이다. 화학상태분석에서도 보여 지는 바와 같이 모든 내열조건이 4주차부터 표면의 미미한 변화가 감지되었다. 하지만 육안으로는 관찰되지 않는 미미한 정도이다.

(다) 내열성 시험 후 두께 치수변화율

Table 50. 내열성 시험 후 두께, 치수 변화율

Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	0.05	0.02	0.04	1	0.10	0.02	0.01	1	0.19	0.01	0.01
2	0.10	0.01	0.03	2	0.05	0.02	0.01	2	0.20	0.02	0.02
3	0.15	0.01	0.01	3	0.12	0.01	0.01	3	0.21	0.01	0.01
4	0.17	0.01	0.01	4	0.23	0.01	0.02	4	0.17	0.01	0.02
Ave.	0.12	0.01	0.02	Ave.	0.13	0.02	0.01	Ave.	0.19	0.01	0.02






(a) 내열성 90℃

(b) 내열성 110℃






(c) 내열성 140℃

Table 50은 온도조건에 따른 치수, 두께변화에 대한 결과이다. 90℃의 조건에서는 치수변화는 시험 시간과 관계없이 0.01mm 수준이 변화된 양상으로 관찰되었으나 두께 변화는 시간이 지남에 따라 감소되는 치수변화와는 반대되는 양상으로 관찰되었다. 110℃의 조건에서도 마찬가지로 치수변화는 미미한 수준이나 두께 변화는 시간이 지남에 따라 변화되는 양상으로 관찰되었다. 140℃조건도 마찬가지로 치수변화는 미미한 반면 두께 변화율은 시간이 지남에 따라 감소되는 양상으로 관찰되었다.






(라) 내열성 시험 후 하중 변화율

Standard	1 Weeks	2 Weeks	3 Weeks	4 Weeks
				
6.2 mm	6.5 mm	6.6 mm	7.0 mm	7.3 mm

(a) 내열성 90℃

Standard	1 Weeks	2 Weeks	3 Weeks	4 Weeks
				
6.1 mm	6.9 mm	7.3 mm	7.6 mm	8.1 mm

(b) 내열성 110°C

Standard	1 Weeks	2 Weeks	3 Weeks	4 Weeks
				
6.6 mm	7.3 mm	7.9 mm	8.5 mm	9.6 mm

(c) 내열성 140°C

Fig 143. 내열성 시험 후 하중변화율

Fig 143은 내열성 시험의 온도조건에 따른 개발부품의 하중변화율을 측정된 결과이다. 90°C, 110°C, 140°C에서 모두 하중변화량이 10mm 이내로 자동차 기준에 만족하는 수준으로 평가되었다.

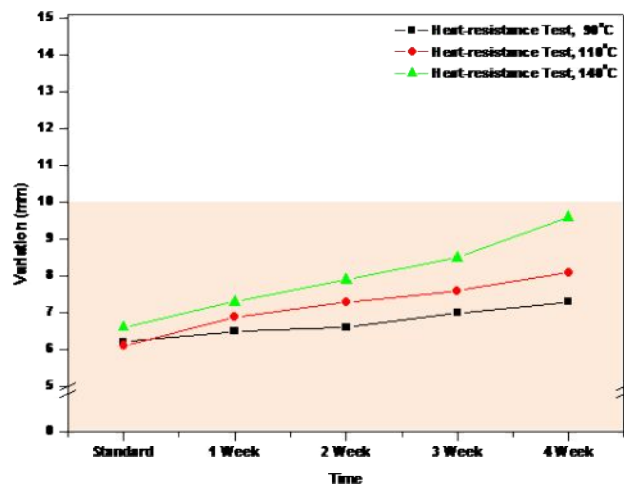


Fig 144. 내열성 시험 후 하중변화 경향

### (3) 내한성 시험

#### (가) 내한성 시험 후 화학상태변화

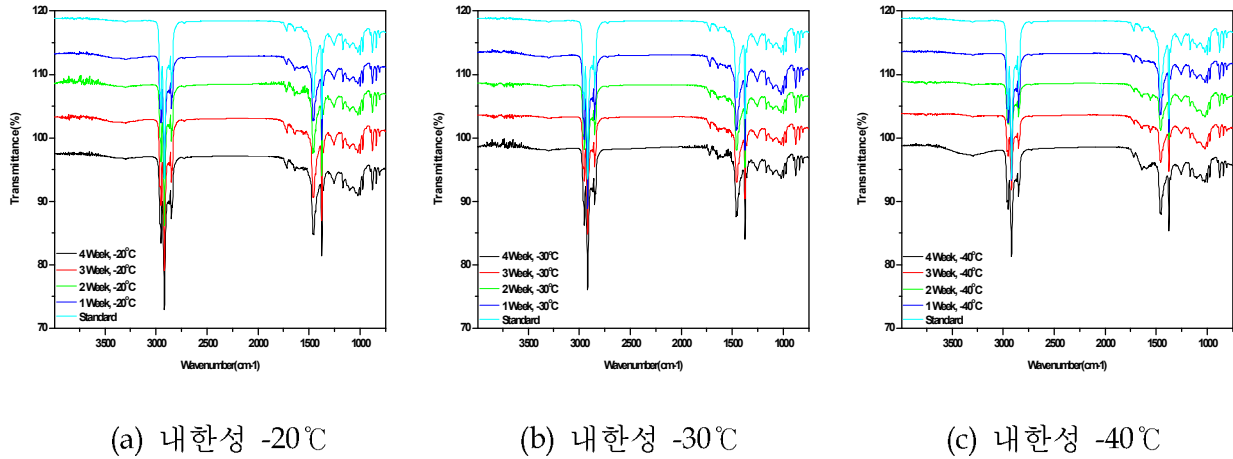
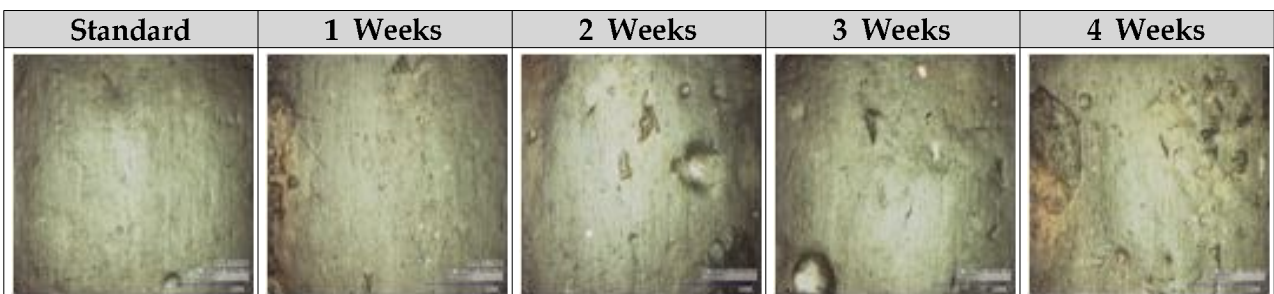


Fig 145. 내한성 시험조건에 따른 화학상태변화

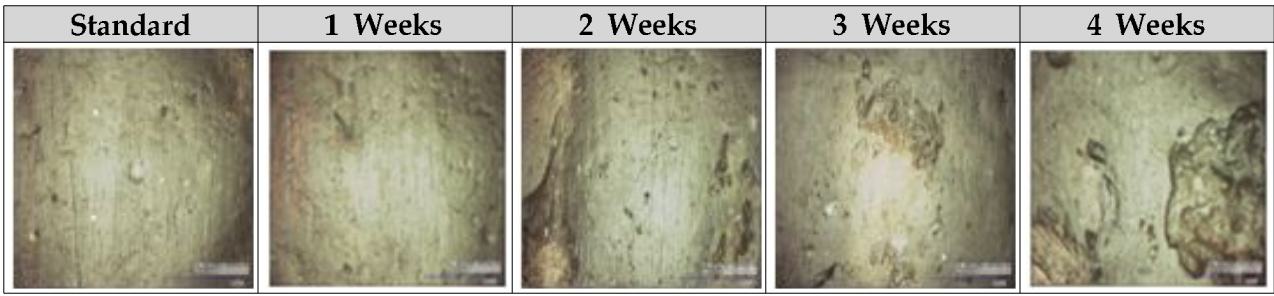
Fig 145는 Trunk Mat. 시제품 Sampling을 통해 각각 -20°C, -30°C, -40°C 온도조건에서 내한성시험을 진행하였다. 자동차 기준 규격은 따로 정해 지지 않았지만 최고 극저온 -40°C 기준으로 그 이하의 온도에서의 변화를 관찰하기 위한 시험을 진행하였다. 결과에서 보여 지는 바와 같이 -20°C, -30°C에서는 4주간 별다른 화학적 변화는 일어나지 않은 형태로 최초 화학상태와 다르지 않은 구조를 가지고 있다. 그러나 -40°C 조건에서는 4주차에서 미미한 분자량 증가가 관찰되었다.

#### (나) 내한성 시험 후 표면 구조변화

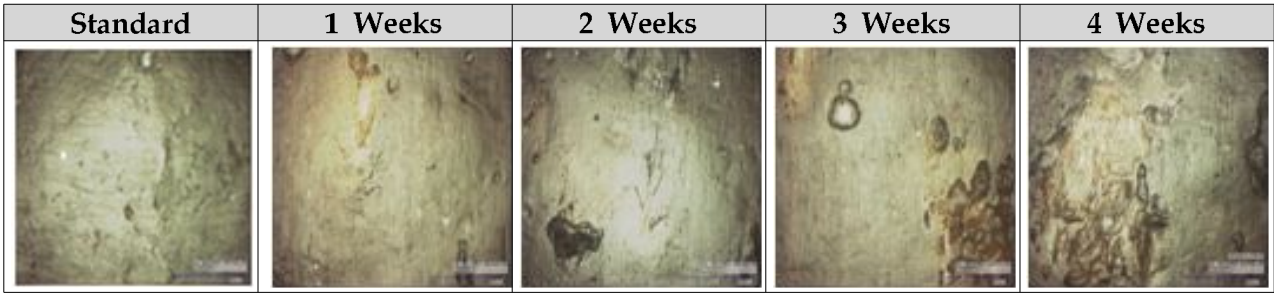


(a) 내한성 -20°C





(b) 내한성 -30°C



(c) 내한성 -40°C

Fig 146. 내한성 시험 후 구조변화

Fig 146은 내한성 시험 후 표면상태의 구조 변화를 관찰한 결과이다. 영상현미경분석결과와 육안관찰 결과 모두 표면상에는 별다른 변화 없는 형태를 보이고 있다.

(다) 내한성 시험 후 치수 및 두께 변화율

Table 51. 내한성 시험 후 두께, 치수 변화율

Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)			Time (Weeks)	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)		Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	-0.02	0.00	0.00	1	-0.02	0.00	0.00	1	-0.12	-0.01	0.00
2	-0.02	0.00	-0.01	2	-0.03	-0.01	0.00	2	-0.24	-0.01	0.00
3	-0.02	0.01	-0.01	3	-0.12	-0.01	-0.01	3	-0.24	-0.01	0.00
4	-0.03	0.01	0.00	4	-0.20	0.00	-0.01	4	-0.34	-0.02	-0.01
Ave.	-0.02	0.01	-0.01	Ave.	-0.09	-0.01	-0.01	Ave.	-0.24	-0.01	0.00






(a) 내한성 -20°C

(b) 내한성 -30°C






(c) 내한성 -40°C

Table 51은 내한성 시험 후 두께 치수변화율이다. 수치상으로는 온도조건 및 시험시간에 따라 치수변화는 미미하게 관찰되나 자동차 기준내의 변화로 양호한 결과로 확인 하였다.






(라) 내한성 시험 후 하중변화율

Standard	1 Weeks	2 Weeks	3 Weeks	4 Weeks
				
6.2 mm	6.3 mm	6.5 mm	6.7 mm	6.8 mm

(a) 내한성 -20℃

Standard	1 Weeks	2 Weeks	3 Weeks	4 Weeks
				
6.1 mm	6.3 mm	6.4 mm	6.9 mm	7.4 mm

(b) 내한성 -30℃

Standard	1 Weeks	2 Weeks	3 Weeks	4 Weeks
				
6.4 mm	6.9 mm	7.4 mm	8.1 mm	8.7 mm

(c) 내한성 -40℃

Fig 147. 내한성 시험 후 하중변화율

Fig 147은 내한성 시험의 온도조건에 따른 개발부품의 하중변화율을 측정한 결과이다. -20℃, -30℃, -40℃에서 모두 하중변화량이 10mm 이내로 자동차 기준에 만족하는 수준으로 평가되었다.

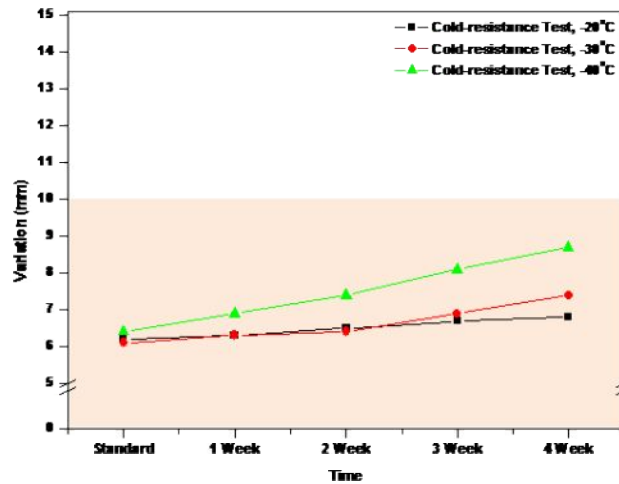
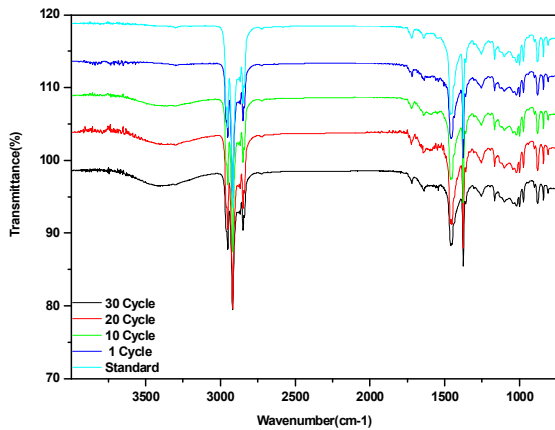


Fig 148. 내한성 시험 후 하중변화 경향

#### (4) 내열사이클성 시험

##### (가) 내열사이클성 시험 후 화학상태분석 및 치수 두께 변화율



Cycle	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	-0.02	0.00	0.00
10	-0.06	0.00	0.00
20	-0.10	0.00	0.00
30	-0.22	0.00	0.00
Ave.	-0.10	0.00	0.00

Fig 149. 내열사이클 시험에서의 화학상태변화 및 치수 두께 변화율

Fig 149는 Trunk Mat. 부품의 내열사이클 시험 후 화학상태분석 및 치수 및 두께 변화율을 측정된 결과이다. 두께 변화는 사이클타임에 따라 두께가 소폭 감소하는 경향을 보이지만 평균적으로 -0.1의 결과를 보였고 치수의 변화는 없는 형태를 보이며, 화학상태분석 결과에서는 -OH 그룹의 분자량 증가 외에는 변화가 없는 형태를 보인다.

(나) 내열사이클 시험 후 표면변화

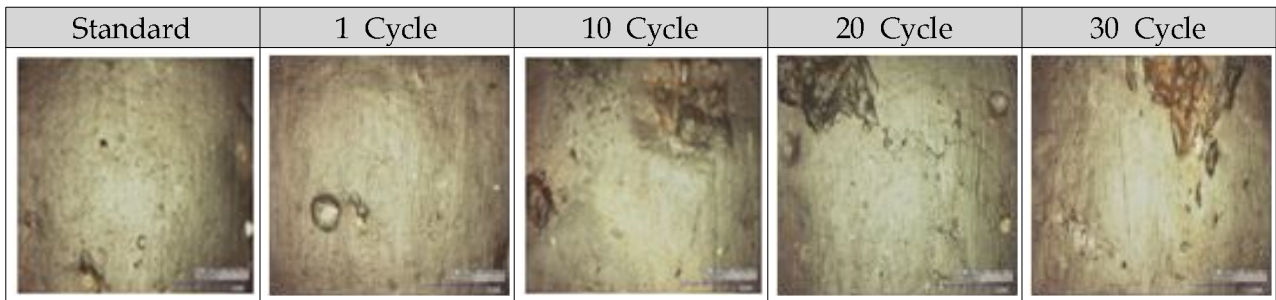


Fig 150. 내열사이클 시험 후 표면 구조 변화

(다) 내열사이클 시험 후 하중변화율






Standard	1 Cycle	10 Cycle	20 Cycle	30 Cycle
				
6.5 mm	7.1 mm	7.7 mm	8.1 mm	8.7 mm

Fig 151. 내열사이클 시험 후 하중변화율

Fig 151은 내열사이클 조건(110°C/-40°C/90%)의 시간에 따른 하중변화율을 나타낸 결과이다. 30cycle 시험 후에도 10mm 이내의 하중 변화율을 나타냈다.

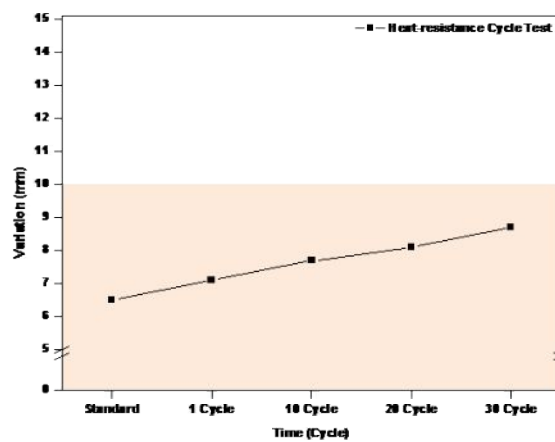
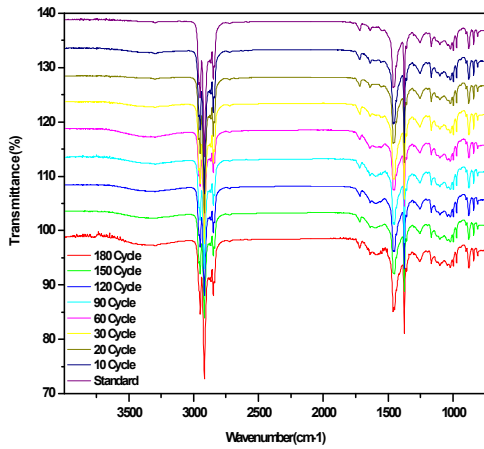


Fig 152. 내열사이클 시험 후 하중변화율 경향

(5) 열충격시험

(가) 열충격시험 후 화학상태분석 및 치수 두께 변화율



Cycle	Rate of Change (%)		
	Thickness (mm)	L (mm)	T (mm)
1	-0.35	0.01	0.01
10	-0.25	0.02	-0.01
20	-0.19	0.03	-0.06
30	-0.18	0.01	-0.03
60	0.03	0.01	0.03
90	0.15	0.03	0.00
120	0.19	0.00	0.03
150	0.23	0.04	0.00
180	0.33	0.02	0.07
Ave.	0.00	0.02	0.00

Fig 153. 열충격시험 후 화학상태분석 및 치수, 두께 변화율

Fig 153은 열충격 시험 후 화학상태분석 및 두께 치수변화율 결과이다. 치수의 변화는 L방향 0.02mm 수준으로 나타났으며, 화학상태변화도 초기 상태와 비교했을 때, 미미한 변화(-OH그룹의 분자량 증가)외에 이상 징후가 발견되지 않았다.

(나) 열충격시험 후 표면변화 분석

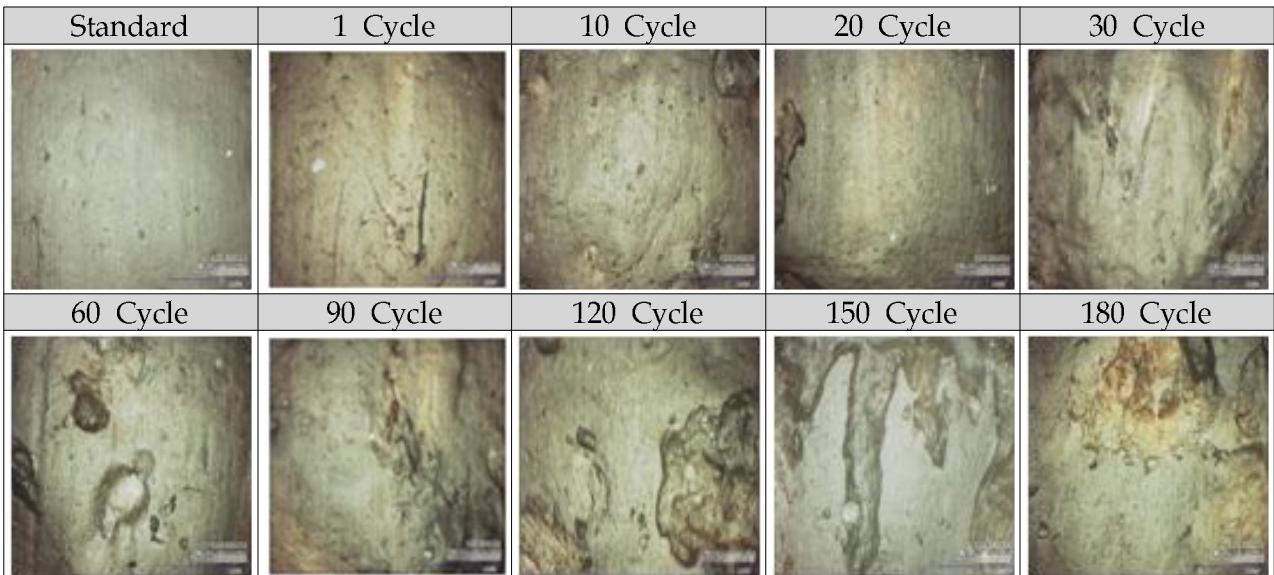


Fig 154. 열충격시험 후 표면 구조 변화

Fig 154는 열충격시험 후 표면구조의 변화를 관찰한 결과이다. 영상현미경분석결과도 육안관찰 결과도 모두 표면상에는 별다른 변화 없는 형태를 보이고 있다.

(다) 열충격시험 후 하중변화율











Standard	1 Cycle	10 Cycle	20 Cycle	30 Cycle
				
6.4 mm	6.6 mm	7.0 mm	7.5 mm	8.1 mm
60 Cycle	90 Cycle	120 Cycle	150 Cycle	180 Cycle
				
8.5 mm	8.9 mm	9.0 mm	9.2 mm	9.3 mm

Fig 155. 열충격시험 후 하중변화율

Fig 155은 열충격시험 조건에 따른(110°C/-40°C) 하중변화율 결과이다. 목표 cycle인 180 cycle에서도 10mm이내의 하중변화율로 자동차 기준에 만족하는 결과를 나타냈다.

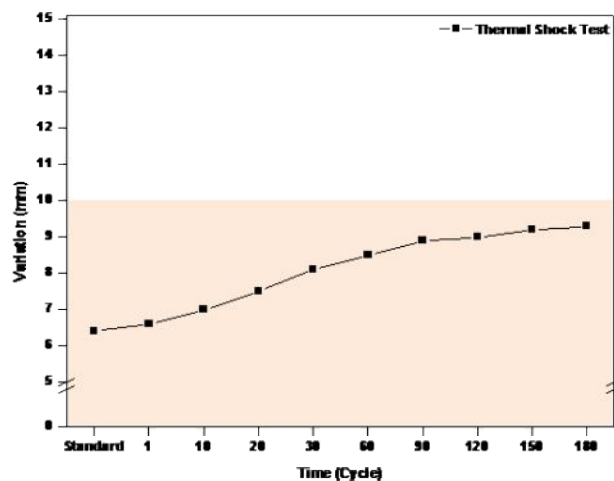


Fig 156. 열충격시험에 따른 하중변화 경향

라. 내환경시험 후 HCHO 방출량 및 IZOD 충격강도

(1) 내습성 시험 후 HCHO 방출량 및 IZOD 충격강도

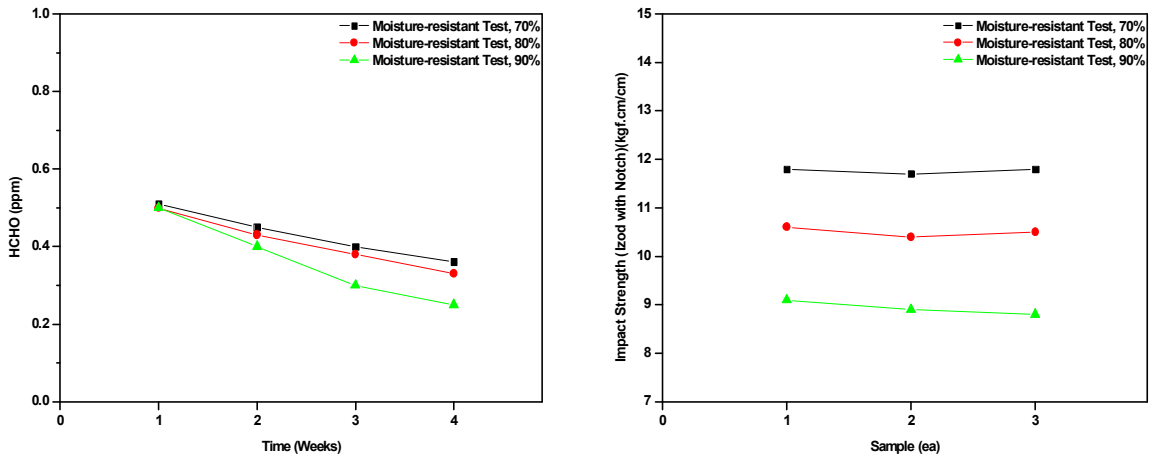


Fig 157. 내습성(70%, 80%, 90%) 시험 후 HCHO 방출량 및 파열강도 시험 결과

Fig 157은 내습성 시험조건과 시험 시간에 따른 HCHO 방출량과 IZOD 충격강도 변화를 나타낸 결과이다. 온도조건 및 시험시간이 길어짐에 따라 내열성시험과 마찬가지로 HCHO의 방출량은 감소되는 경향을 나타내며, IZOD 충격강도 특성은 습도조건이 가혹할수록 충격 강도 값이 저하되는 특성을 나타낸다.

(2) 내열성 시험 후 HCHO 방출량 및 IZOD 충격강도

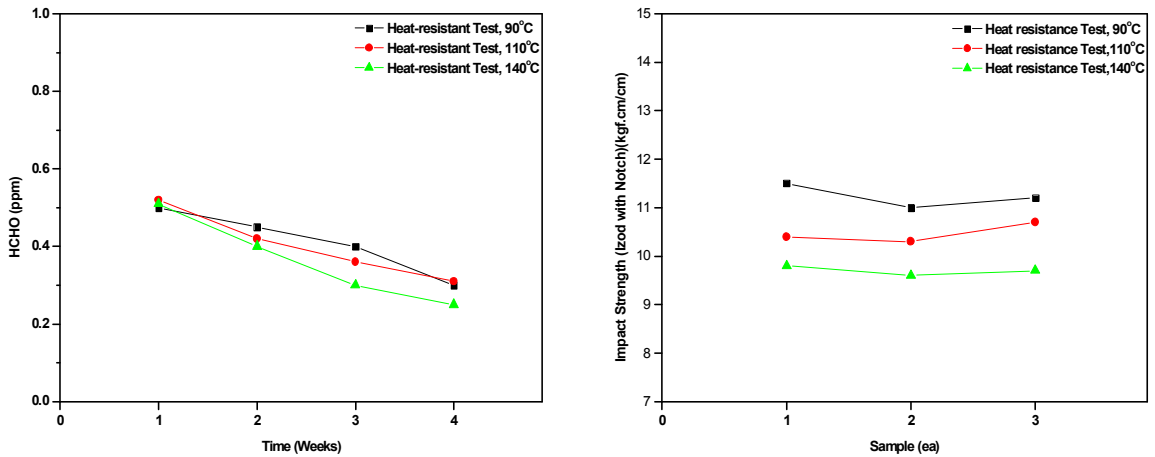


Fig 158. 내열성(90°C, 110°C, 140°C) 시험 후 HCHO 방출량 및 파열강도 시험 결과

Fig 158은 내열성 시험조건과 시험 시간에 따른 HCHO 방출량과 IZOD 충격강도 변화를 나타낸 결과이다. 온도조건에 따라 HCHO의 방출경향은 오히려 시험시간이 길어지면 길어질수록 감소되는 경향을 나타내며, IZOD 충격강도 특성은 온도조건이 가혹할수록 충격 강도 값이 저하되는 특성을 나타낸다.

### (3) 내한성 시험 후 HCHO 방출량 및 IZOD 충격강도

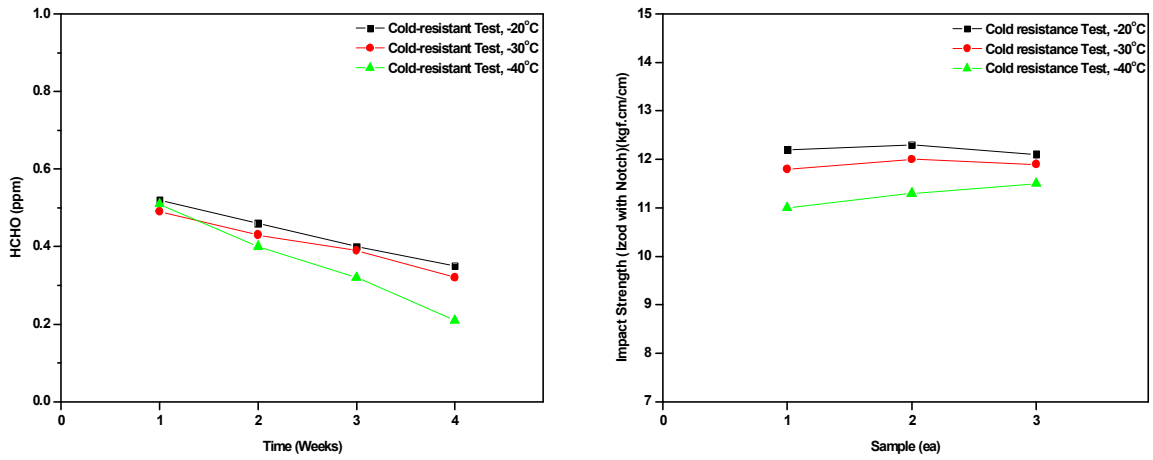


Fig 159. 내한성(-20°C, -30°C, -40°C) 시험 후 HCHO 방출량 및 과열강도 시험 결과

Fig 159는 내한성 시험조건과 시험 시간에 따른 HCHO 방출량과 IZOD 충격강도 변화를 나타낸 결과이다. 온도조건 및 시험시간이 길어짐에 따라 내열성, 내습성시험과 마찬가지로 HCHO의 방출량은 감소되는 경향을 나타내며, IZOD 충격강도 특성은 온도조건에 따라 소폭 감소되는 경향이 나타났다.

### (4) 내열사이클성 시험 후 HCHO 방출량 및 IZOD 충격강도

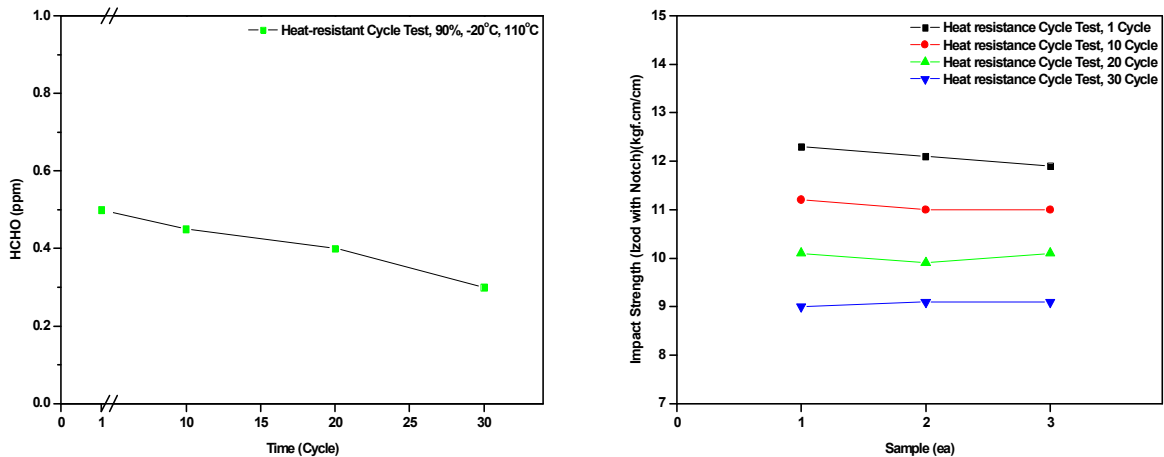


Fig 160. 내열사이클성(110°C/-40°C/90%) 시험 후 HCHO 방출량 및 과열강도 시험 결과

Fig 160은 내열사이클 시험조건과 시험 시간에 따른 HCHO 방출량과 IZOD 충격강도 변화를 나타낸 결과이다. 시험조건 및 시험시간이 길어짐에 따라 내열성, 내습성, 내한성 결과와 마찬가지로 HCHO의 방출량은 감소되는 경향을 나타내며, IZOD 충격강도 특성은 온도조건에 따라 감소되는 경향이 나타났다.



(5) 열충격 시험 후 HCHO 방출량 및 IZOD 충격강도

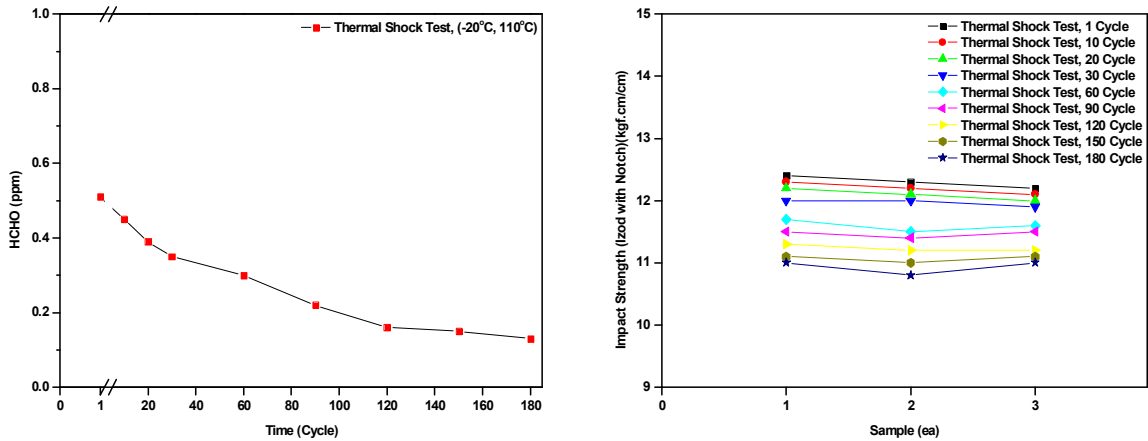


Fig 161. 열충격(110°C/-40°C) 시험 후 HCHO 방출량 및 파열강도 시험 결과

Fig 161은 열충격 시험조건과 시험 시간에 따른 HCHO 방출량과 IZOD 충격강도 변화를 나타낸 결과이다. 시험조건 및 시험시간이 길어짐에 따라 내열성, 내습성, 내한성, 내열사이클 결과와 마찬가지로 HCHO의 방출량은 감소되는 경향을 나타내며, IZOD 충격강도 특성은 온도조건에 따라 감소되는 경향이 나타났다.

마. 열간신율 (내열내구 확인)

Rice Husk 보강 복합재로 Trunk Mat. 부품의 내열내구 및 열간가공시 내부응력의 발생이 얼마나 되는지에 대한 성능을 확인과 인성의 감소율을 확인하기 위하여 챔버형 만능시험기를 이용하여 Test 조건을 상온, 60, 80, 100°C에서 인장시험을 실시하였다. 시험장비는 만능시험기 (SFM-10)를 이용하였다(Fig 162).



Fig 162. 내열내구시험을 위한 열간신율 측정

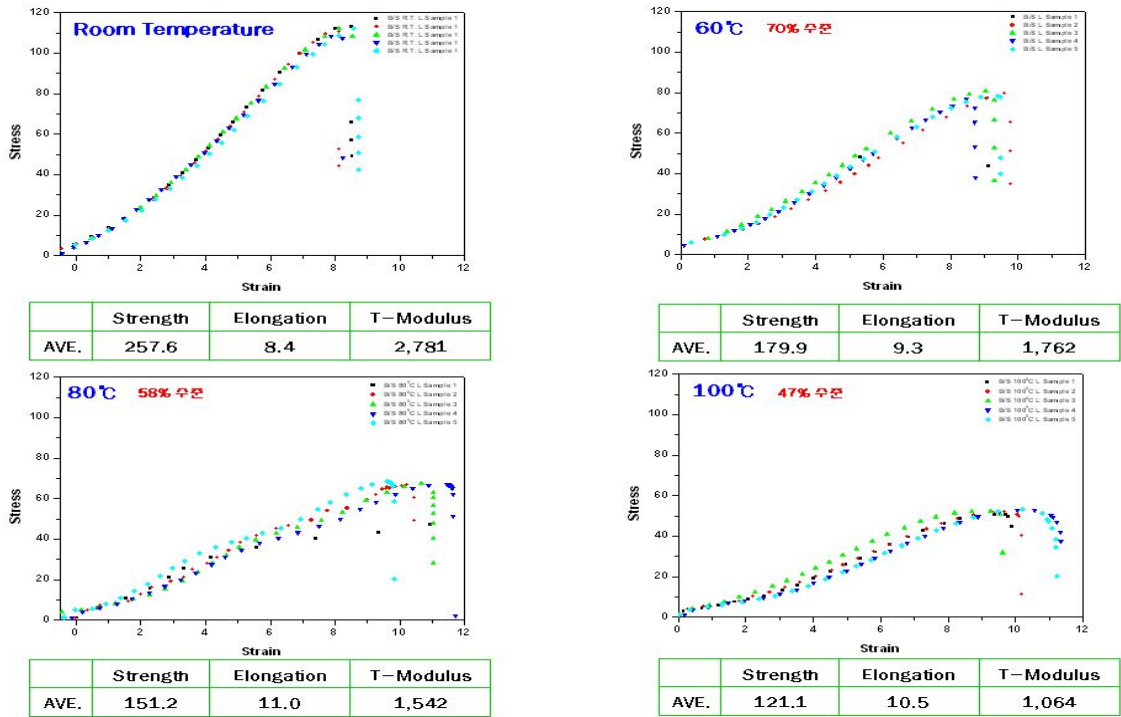


Fig 163. 조건에 따른 열간신율 결과 (L방향)

Fig 163은 온도조건에 따른 L방향 열간신율 결과이다. 온도조건에 따라 인성이 60°C일 때 약 70%수준, 80°C일 때, 60% 수준, 100°C일 때, 50% 수준으로 평가되었으며 열간가공 시 우수한 열간신율 특성을 보였다. 또한 내열 내구성과 견주어 볼 때, 우수한 내구성능을 가졌음을 확인할 수 있다.

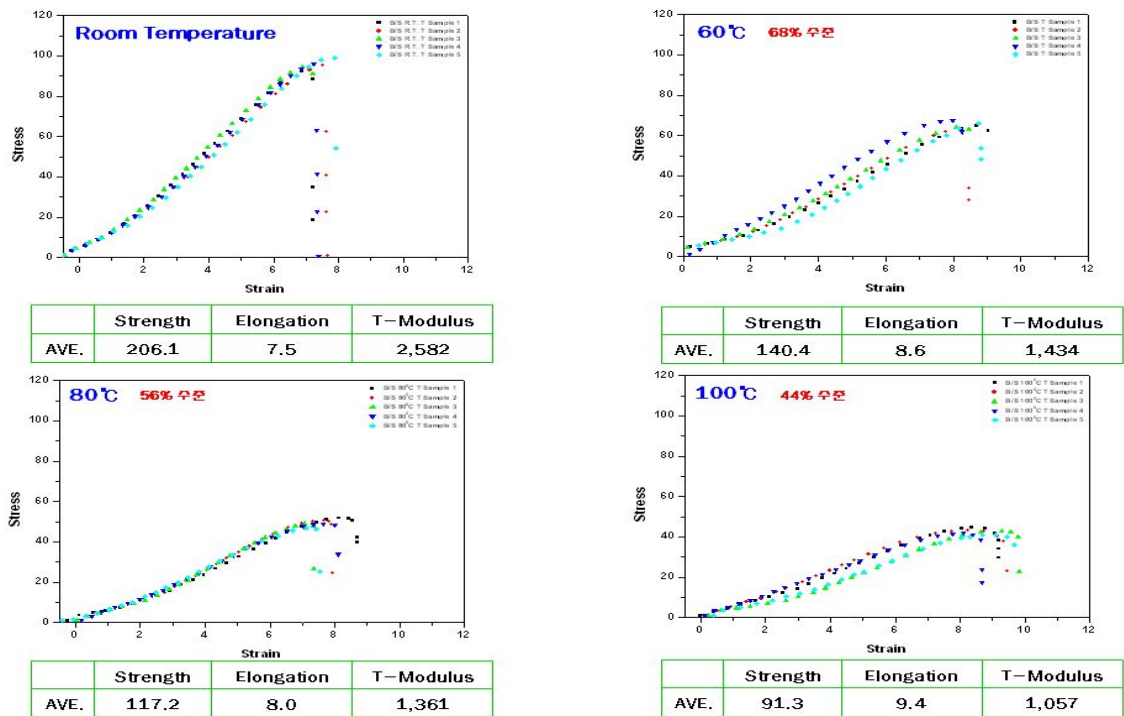


Fig 164. 조건에 따른 열간신율 결과 (T방향)

Fig 164는 온도조건에 따른 T방향 열간신을 결과이다. L방향과 마찬가지로 온도조건에 따라 인성이 60℃일 때 약 70%수준, 80℃일 때, 60% 수준, 100℃일 때, 50% 수준으로 평가되었으며 가로방향과 세로방향에 대한 물성의 하락폭은 있지만 방향에 따른 인성치는 동등한 수준으로 내열내구 시에도 우수한 특성을 발휘한다는 것을 확인 할 수 있었다.

### 3. 결론

Rice Husk 보강 복합재 조성을 통한 Trunk Mat. 부품의 시편형태에서 내환경시험은 내열(90℃, 100℃, 110℃)시험, 내한(-20℃, -30℃, -40℃)시험, 내습(70%, 80%, 90%)시험, 열충격(180 cycle, 110℃/-40℃), 내열사이클(30cycle, 110℃/-40℃/90%)로 시험하고 두께 및 치수변화율과 화학상태분석, 표면분석을 실시하여 자동차 Trunk Mat. 부품으로의 내구성능을 확인 하였다. 그 결과 내열, 내한, 내습, 열충격, 내열사이클 시험 후 두께 및 치수변화율의 변화는 미미하였고 표면 상태변화도 미미하였다. 그러나 화학적 상태분석 결과 1650cm<sup>-1</sup> ~ 1750cm<sup>-1</sup>의 C=O 그룹의 잔존과 3200cm<sup>-1</sup>~3400cm<sup>-1</sup>의 -OH 그룹의 분자량의 소폭 증가가 발견되었다. 또한, 내환경조건에 따른 하중변화율을 측정한 결과 내열조건 140℃에서 자동차 기준(10mm이내)보다 하중변화량이 초과되었으나 기타 조건에서는 자동차 기준에 준하는 결과로 판단되었으며, HCHO방출량은 온도조건과 시험시간에 따라 감소되는 경향을 나타냈으며 IZOD 충격강도도 시간에 따라 감소되는 경향으로 나타났지만 그 정도는 미미한 수준으로 내환경조건에 따른 기준은 우수한 결과로 판단하였다. 열간신율은 평가 후 기계적 물성수준이 확보됨에 따라 필드의 Trunk Mat. 보다 월등한 수준의 내구성능을 확인하였다. 결과적으로 Table 51과 같이 Rice Husk 보강복합재의 최종 배합기준을 섬유 Particle Size는 198 $\mu$ m, 보강비율은 50PHR, Coupling Agent 5PHR, EPDM 10PHR 산화방지제, 활제 등의 배합을 통해 최적 배합기준을 확보하였고 개발목표보다 상위하는 결과를 확보함과 동시에 고품분석을 통한 필드제품의 문제점을 개선하고 내구성 향상조건을 개발하였다.

Table 52. 최종 개발제품의 기본 물성 결과

시험 항목	기준 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	1차년도 결과 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	2차년도 결과 (Kgf/cm <sup>2</sup> )
비중 (Specific Gravity)	1.10±0.2	1.12	1.12
인장강도 (길이방향, 두께방향)	L: 200 ↑, T: 150 ↑	L: 220 , T: 152	L: 300 , T: 200
굴곡강도 (길이방향, 두께방향)	L: 430 ↑, T: 330 ↑	L: 461 , T: 330	L: 650 , T: 500
굴곡탄성율 (길이방향, 두께방향)	L: 30,000 ↑, T: 21,000 ↑	L: 31,000 T: 22,000	L: 40,000 T: 30,000
Viact 연화점	158℃ ↑	161℃	164℃
파열강도	15 Kgf/cm <sup>2</sup>	21 Kgf/cm <sup>2</sup>	26.5 Kgf/cm <sup>2</sup>
치수안정성 (%)	침지	0.1 ↓	0.1
	침지 후 내열	0.2 ↓	0.2
	내열	0.3 ↓	0.2

# 10절 양산성형기술

## 1. 오븐 프레스 성형법을 이용한 성형기술개발

### 가. 오븐프레스 성형법을 통한 Trunk Mat. 성형성 평가

#### (1) 오븐프레스 가공의 종류 및 장단점

본 연구에서 오븐 프레스공정은 압축성형가공(Compression Forming Work)으로 재료에 강한 압축력을 가하여 소재변형을 일으키면서 금형 내부의 형상대로 제품이 성형되도록 하는 공정으로 여기에는 코이닝(Coining), 마킹(Marking), 사이징(Sizing), 압입가공(Indenting Indentation), 업세팅(Upsetting), 스웨이징(Swaging), 헤딩(Heading), 단조(Forging), 압출(Extrusion), 충격 압출(Impact Extrusion) 등이 있으며 코이닝 공정(=판재나 블랭크의 전체 표면을 규제하도록 밀폐시켜 그 표면을 압축하여 다이와 펀치가 똑같은 모양의 오목과 볼록으로 압축하는 가공)이 적합하다. 또한 프레스 가공은 Table 53과 같이 장단점을 보유하고 있다.

Table 53. 프레스 가공의 장단점

장 점	단 점
쉬운 가공	고가의 가격
재료의 인성이 우수, 경량의 고강도 부품	생산량이 적으면 생산비 향상
균질한 정밀도	금형의 제작기간이 길다
생산성 향상	부품의 종류에 따른 프레스의 종류가 다름
가공 후 Scrap 재활용	재해의 위험성이 큼

#### (2) 양산 Trunk Mat. Radius, Forming Depth 확인

Rice Husk/PP 복합소재를 통한 Trunk Mat. 부품개발을 위하여 기존 부품의 Forming angle, Forming Depth 등을 비교한 결과 Radius 값은 1.5R~5R 수준이었으며 Depth는 5mm 수준으로 파악되었다.

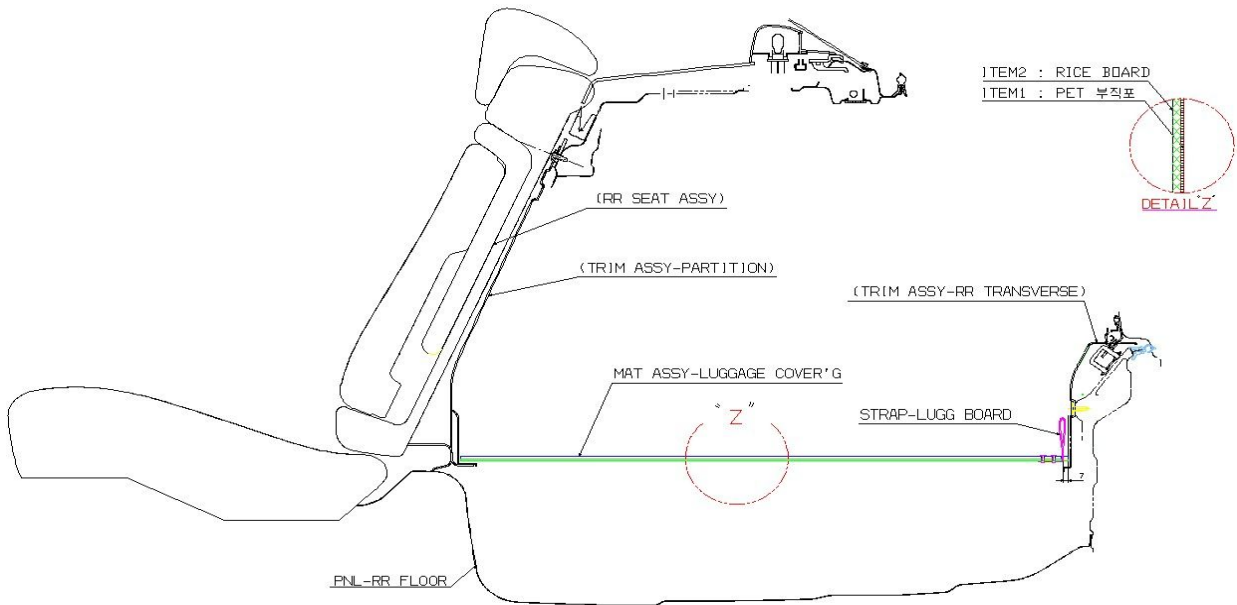


Fig 165. Trunk Mat. 부품의 일반적인 구조

1차년도에는 간이금형을(0.5R~35R) 통한 재료의 전단력과 굽힘모멘트, 항복강도, 재료의 손실, 열변형, 최적의 파팅라인 및 구배, 곡률반경 등을 고려하여 시험하였다. 그 결과 최대의 응력한계는 25mm로 판단하였고 Trunk Mat. 부품의 성형에는 크게 무리가 없는 조건임을 확인하였다.

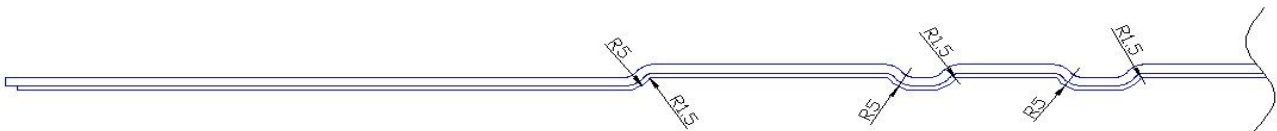
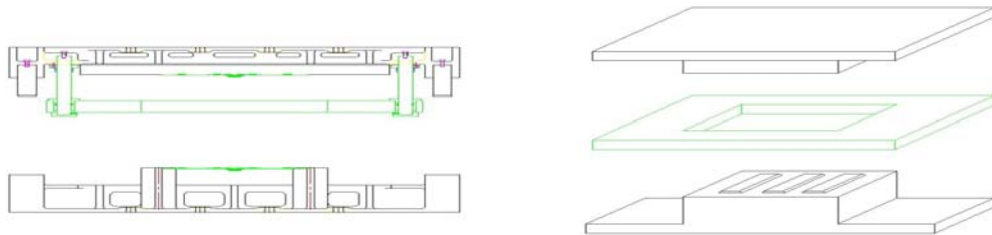


Fig 166. Trunk Mat. Forming angle, Depth 분석

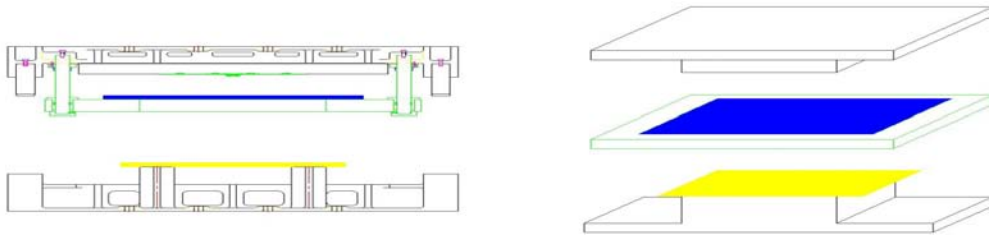
### (3) 양산 금형 적용 Test

Fig 167은 양산 Trunk Mat. 부품의 성형공정으로 성형금형의 3단 구조를 채용한 것으로 주물로 제작된 금형이다. 공정단계는 소재의 예열 및 Insert 단계에서 재단과정을 거쳐 PET 부직포의 열융착을 하면서 최종가압 후 제품의 형태를 나타내주는 구조를 가지고 있다. 양산 금형 적용시험은 내환경 평가 시 시제품 제작 조건을 토대로 설정하였으며 동일한 장비와 아이템을 준용하였다.

(가) 가압 성형공정



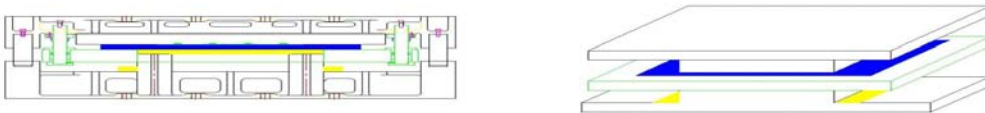
(a) 금형의 형태



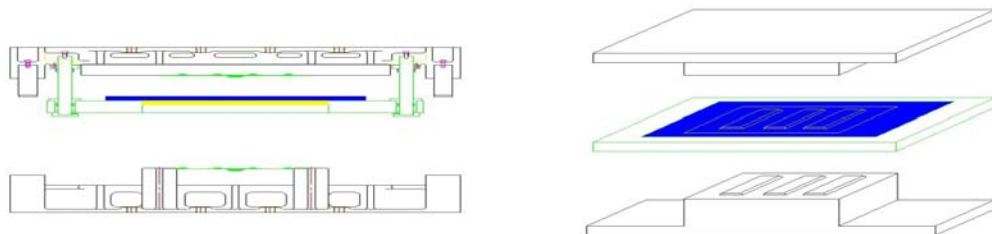
(b) 소재 Insert 단계



(c) 소재 재단 단계



(d) Lamination 단계



(e) 최종 제품 성형 단계

Fig 167. 양산용 Trunk Mat.의 성형 순서도



Fig 168. 성형 조건을 설정하기 위한 양산 금형 Test

양산 금형을 적용한 Rice Husk 보강 복합재의 성형성 및 성형조건을 확보하기 위하여 J300 금형에서 제품을 제작하였다. 성형조건은 기존 제품과 동일한 온도조건(280℃)에서 시험을 진행하였으며 가열시간은 68초로 하고 가압 및 냉각시간을 1분30초로 Setting 하여 진행하였다. 1차적으로 금형의 Clearance 측정 결과 좌우 끝단의 편차가 있었지만 기존 소재의 수축률이 반영된 결과로 판단하였다. 또한 드로잉 양에 따른 재료이송 피치의 변화가 없도록 소재의 수축변화량을 대입하여 수정 보완하였다. 재료의 이송 시에도 트러블이 발생되지 않게 하기 위함과 동시에 블랭크변형이 발생을 최소화하기 위하여 밑으로 벤딩되는 높이를 고려한 리프트가 상승되도록 하였다.

FRT									
	2.245		2.347		2.177				
	2.346		2.374		2.235				
	2.361		2.794		2.257				
2.42	2.45	2.41							2.21
	2.347		2.47		2.383		2.367		2.240
SIDE LH	2.38		2.69		2.128		2.282		2.276
	2.375		2.59		2.366		2.312		2.292
	2.467		1.985		2.155		2.112		2.094
	2.203		2.093		2.221		2.20		2.139
	2.205		2.215		2.171		2.158		2.070
RR									

Fig 169. Trunk Mat. 부품의 금형 Clearance

(나) 부품설계 조건

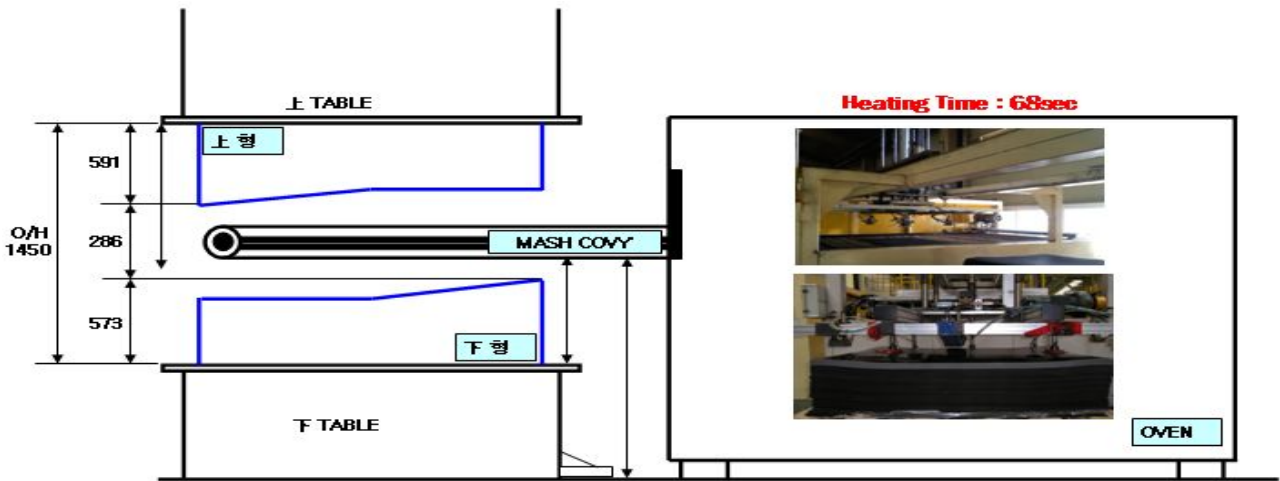


Fig 170. 오븐 프레스 공정을 통한 성형 조건 및 예열조건

부품설계 시 고려사항은 앞서 제품의 특성을 통해 확인하였던 하중 변형량과 시험조건, 요구 조건, 동시 접착 가능성을 고려하여야 하며, 하중 변형량을 최소화하기 위하여 요철형상 추가, 성형성 확보를 위한 Flange, Radius, 성형 깊이, 각도, 금형수축율, 내열 및 내산조건, 습도조건, 하중조건 등이 성립이 되어야 한다. 이러한 부품설계 시 고려사항을 고려 한 후 오븐의 분위기 온도를 350℃로 설정하고 Heating 시간을 68초로 하여 100Kgf의 압력으로 성형하였다.

(다) 결과

기존 소재의 Trunk Mat. 금형에 동일한 수축변화율 (압출방향 0.4%, 폭방향 0.8%)이 동일한 수준으로 검증되었으며 기존소재와 비교 했을 Fig 171과 같이 별다른 성형기술이 요구되지 않는 선에서 기존소재와 동일한 성형공정을 준용하는 조건을 만족하였다.



(Up)



(Down)

Fig 171. 양산 금형을 통한 최종 개발 제품 (Rice Husk 보강 복합재)



## 2. 중공성형(=Air-blow) 기술을 통한 Trunk Mat. 성형성 평가

### (가) 중공성형

중공성형은 Air-Blow 성형이라고도 불리며 Sheet와 Sheet 사이에 성형과 동시에 압축공기를 주입하여 공기압에 의한 보강 형상을 성형하는 공법이다. 장점으로는 강성의 획기적 증대와 경량화, 원가 절감이 가능한 공법이다. 적용분야로는 Door Trim, Trunk Mat., Covering Shelf, Head Liner 등에 사용되어 지고 있다.

### (나) 중공성형 제품의 구조

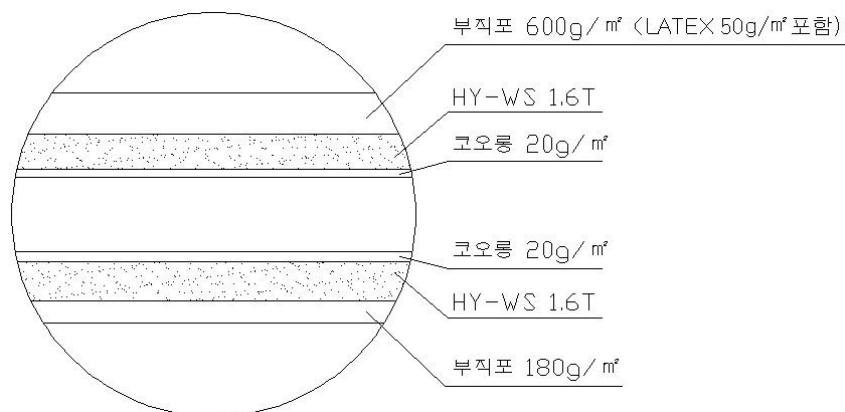
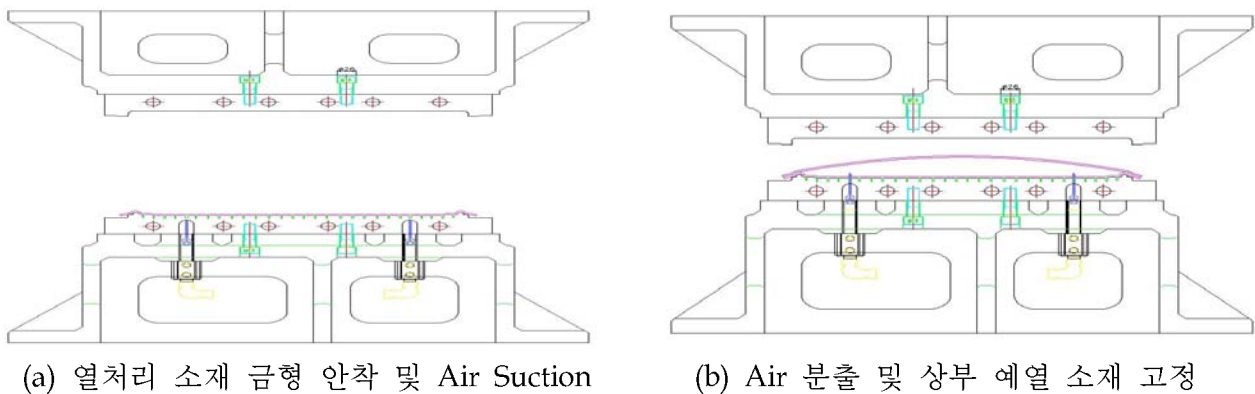
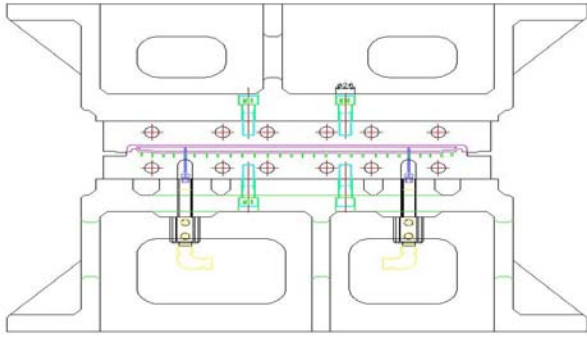


Fig 172. 중공성형용 Trunk Mat. 소재의 구조

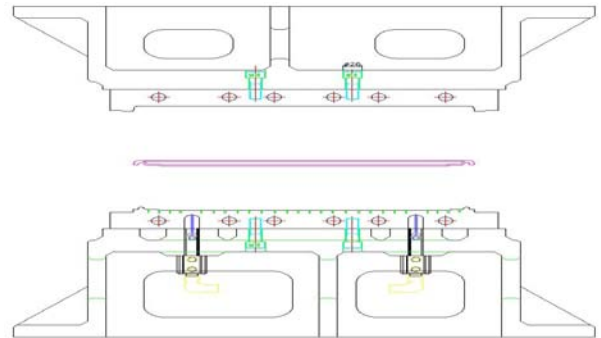
### (다) 성형공정

Fig 173은 중공성형법의 개략도이다. 공정의 순서는 배면 Non-Woven Fabric 및 하부에 Rice Husk/PP Sheet를 고정 하고 Air Nozzle 이동 및 Air 분출, 상부 Rice Husk/PP Sheet 고정 및 표면 Non-Woven Fabric 고정 후 금형의 상형과 하형을 합형하고 제품을 얻어내는 공정 방법을 가진다.





(c) 표면 NWF 고정 및 합형



(d) 취출

Fig 173. 중공성형 공정

(라) 부품설계 시 고려사항

중공성형을 위한 금형설계 시 고려되어야 하는 사항은 상기 기술한 바와 같이 Forming Angle, Forming Deep, Forming Radius 등과 유사하게 외관 디자인에 고려되어야 하며, 특히 Flange 및 후 변형 방지를 위한 성형 방법이 수반 되어야 한다. 또한 Air Hole을 통해 기타 부착되는 부품의 마감 처리가 용이 하도록 설계되어야 한다. 마지막으로 강성보강의 효과를 고려하여야 한다. 이는 상부와 하부의 Sheet와 Sheet의 접합 Point 및 면적 적정배치를 말한다. 이의 보강부위 적정 상부 및 하부의 간격은 20~50mm가 적당하며 성형되는 소재의 두께는 2.0~2.5t 가 적정 하다.

(마) 제품생산

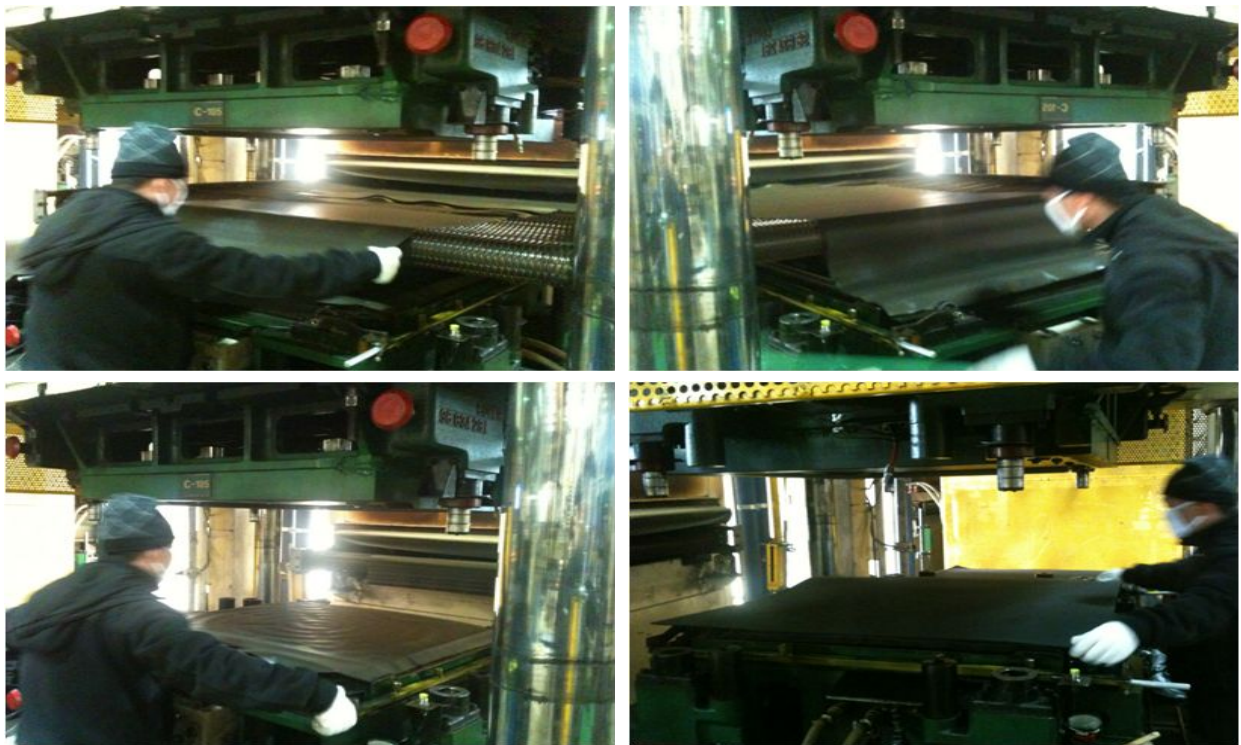


Fig 174. Trunk Mat. 부품생산 공정



Fig 175. 중공성형 양산 금형 대입 성형품

**(바) 결과**

최적배합을 통해 일반 가압성형과 중공성형을 통해 Trunk Mat 부품을 제작하였다. 일반 가압성형공법도 중공성형법 모두 성형상 불편함 없는 공정내용을 보여줌으로 최적의 배합기준이 자동차 기준은 물론 내환경조건에서도 우수한 물성 및 성형특성이 구현 되는 것을 확인하였다.

다. 최종 제품의 자동차 부품규격 공인기관 시험 성적서

## 시 험 성 적 서

의뢰자 : 한양소재(주)	접수번호 : M220-12-05958
주소 : 충남 천안시 차양동 7-1 천안제2공단	발급일자 : 2012-10-18
품명 : 플라스틱	용도 : 품질관리용
의뢰자제시시료명 : PP+RICE HUSK(RPS개발)	쪽번호 : 1/4

2012-10-05일자로 의뢰하신 시료에 대한 시험결과는 아래와 같습니다.

시 험 항 목	시 험 결 과
(01) 두께 ( MS 361-13 ) : mm	#1 1.57
(02) 비중 ( MS 361-13 )	#1 1.12
(03) 인장강도 ( MS 361-13 ) : MPa	#1
길이	30.7
폭	20.1

주) 시험속도 : 5 mm/min  
 의뢰자가 제시한 시험편으로 시험하였음.

<다음페이지 계속>

\*\*\*\*\*

- 이 성적서는 제시된 시료에 대한 시험결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 시료명은 의뢰자가 제시한 명칭입니다.
- 이 성적서는 FITI와 사전 서면동의 없이 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

FITI시험연구원장



접 수 번 호 : M220-12-05958

쪽 번 호 : 2/4

(04) 신율 ( MS 361-13 ) : %

	#1
길이	1.6
폭	1.4

주) 시험속도 : 5 mm/min  
 의뢰자가 제시한 시험편으로 시험하였음.

(05) 굴곡강도 ( MS 361-13 ) : MPa

	#1
길이	68.0
폭	50.1

주) 지정거리 : 32 mm  
 시험속도 : 5 mm/min  
 의뢰자가 제시한 시험편으로 시험하였음.

(06) 굴곡탄성율 ( MS 361-13 ) : MPa

	#1
길이	4 082.1
폭	3 225.9

주) 지정거리 : 32 mm  
 시험속도 : 5 mm/min  
 의뢰자가 제시한 시험편으로 시험하였음.

(07) 수분흡수율 ( MS 361-13 ) : %

#1
0.3

주) 시험조건 : 상온수 침지, 24 시간

접 수 번 호 : M220-12-05958

쪽 번 호 : 3/4

(08) 파열강도 ( MS 361-13 ) : MPa

#1  
 2.05

(09) 치수안정성 ( MS 361-13 ) : %

	#1
침지 후	
- 길이	0.1
- 폭	0.1
침지 내열 후	
- 길이	-0.1
- 폭	-0.1
내열 후	
- 길이	-0.1
- 폭	-0.1

주) 침지조건 : 상온수 침지, 24 시간  
 침지내열조건 : 상온수 침지, 24 시간 → 88 ℃, 24 시간  
 내열조건 : 88 ℃, 24 시간  
 (+)신장, (-)수축

(10) 낙구충격시험 ( MS 361-13 ) : 외관판정

	#1
상온	이상없음
저온	이상없음

주) 저온 시험조건 : -30 ℃, 3 시간

접 수 번 호 : M220-12-05958

쪽 번 호 : 4/4

(11) 연소성 ( MS 300-08 )

#1

상태

- 연소거리(mm)	163	172	159	166	174
- 연소시간(s)	300	300	300	300	300
- 연소속도(mm/min)	33	34	32	33	35
- 최대치(연소속도(mm/min))					35
- 평균치(연소속도(mm/min))					33

주) 판정 : 합격

기준 : 80 mm/min 이하 또는 계측점으로 부터 50 mm 이상 연소하지 않으면서 60 초 이내에 꺼져야 함.

상태방치: (21 ± 5) °C, 상대습도 (55 ± 5) % 에서 24 시간 방치후 시험. 의뢰자의 요청에 따라 제시상태만 시험하였음.

연소시간이 5 분 을 초과하여 5 분 까지의 연소길이를 측정하였음.

(12) 냄새 ( MS 300-34:2010 ) : 등급

#1

건

3.0

주) · 판정(등급)

- 1 = 냄새없음
- 2 = 무슨 냄새인지 알 수 없으나 냄새를 느낌
- 3 = 냄새가 약하게 감지되며 무슨 냄새인지 알 수 있음
- 4 = 쉽게 감지할 수 있는 강한 냄새
- 5 = 아주 강한 냄새
- 6 = 호흡곤란을 느끼는 건디기 어려운 강렬한 냄새

· 시험방법

- 건 : 4 L 용기에 시험편을 (10 × 10) cm 로 넣고 (80 ± 2) °C에서 2 시간 동안 방치후 3 인 이상이 관능평가하였음.

· 의뢰자 요청에 의하여 건 만 시험하였음.

· 의뢰자 요청에 의하여 MS 300-55의 VOC 평가 미실시 제품으로 시험하였음.

(13) 비카트연화온도 ( MS 361-13 ) : °C

#1

164

주) 승온속도 : 50 °C/h

시험하중 : 10 N

시험기관 : 한국화학융합시험연구원 (성적서번호 : TAC-004525, 2012.10.08)

\*\*\*\*\*

- 시료부착생략 -

## 시험 성적서

의뢰자 : 한양소재(주)	접수번호 : M220-12-05959
주소 : 충남 천안시 차암동 7-1 천안제2공단	발급일자 : 2012-10-11
품명 : 플라스틱	용도 : 품질관리용
의뢰자제시시료명 : PP+ICE HUSK(RPS개발)	쪽번호 : 1/1

2012-10-05일자로 의뢰하신 시료에 대한 시험결과는 아래와 같습니다.

시 험 항 목	시 험 결 과
------------------	------------------

(01) VOCs 방출량 ( MS 300-55:2012, 간이측정법(간이측정기) ) : ppm

	#1
HCHO (포름알데히드)	0.3
TVOC (총휘발성유기화합물)	1.3

주) 시험편 면적 : 36 cm<sup>2</sup>  
 TVOC 간이측정기: ppbRAE3000  
 포름알데히드 : Formaldehyde Meter (Model Z-300XP)  
 < = 미만

\*\*\*\*\*

- 시료부착생략 -

- 이 성적서는 제시된 시료에 대한 시험결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 시료명은 의뢰자가 제시한 명칭입니다.
- 이 성적서는 FITI와 사전 서면동의 없이 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

FITI시험연구원장





## 시 험 성 적 서

의뢰자 : 한양소재(주) 주소 : 충남 천안시 차암동 7-1 천안제2공단 품명 : 플라스틱 의뢰자제시시료명 : PP+RICE HUSK(RPS개발)	접수번호 : M220-12-05960 발급일자 : 2012-10-11 용도 : 품질관리용 쪽번호 : 1/1
--	--

2012-10-05일자로 의뢰하신 시료에 대한 시험결과는 아래와 같습니다.

시 험 항 목	시 험 결 과
---------	---------

(01) 중금속함량 : mg/kg

시험항목	시험결과	시험방법	검출한계	측정장비
	#1			
카드뮴 (Cd)	검출안됨	BS EN 1122	1 mg/kg	ICP-OES
납 (Pb)	24.0	KS M 3211:2005		
수은 (Hg)	검출안됨	EPA SW 846 METHOD 3052 & 7471A		
크롬 VI (Cr VI)	검출안됨	KS C IEC 62321:2009 부속서 C		UV/VIS SPECTROMETER

\*\*\*\*\*

- 시료부착생략 -

- 이 성적서는 제시된 시료에 대한 시험결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 시료명은 의뢰자가 제시한 명칭입니다.
- 이 성적서는 FITI와 사전 서면동의 없이 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

FITI시험연구원장



# 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

## 1절 연도별 연구목표에 따른 달성도

### 1. 1차년도 연도별 연구목표 및 연구 성과 달성도

#### 가. 1차년도 연구개발의 목표 및 연구개발 수행 내용

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
1차 년도 (2010.12 ~ 2011.12)	농산바이오매스를 이용 환경친화적인 녹색 복합소재 및 성형기술개발	Rice Husk Fiber의 연구문헌 자료조사	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rice Husk 등 Cellulose기반의 섬유형의 형태학적 분석 및 표면 개질에 의한 특성, 수분보유특성 등의 연구문헌 조사</li> <li>- Rice Husk의 이화학적 특성, 열물리적 특성, 형태학적 특성 연구 문헌 조사</li> <li>- Rice Husk composites 의 기계적 열물리적 특성 및 크기 및 함량에 따른 물성변화, 크기 및 함량에 따른 자료조사</li> </ul>
		Rice Husk 의 기초분석(물리화학적)	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rice Husk의 형태, 성분, 열분해 특성, 수분특성 연구</li> <li>- 계면 결합력 향상을 위한 표면개질재의 종류를 다양화한 형태, 성분, 열분해특성 연구</li> </ul>
		Rice Husk 복합재 최적 설계 (배합기술 확보)	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rice Husk의 입자크기에 따른 특성 비교 (155<math>\mu</math>m, 165<math>\mu</math>m, 198<math>\mu</math>m)</li> <li>- Rice Husk의 보강함량에 따른 특성 비교 (30%, 40%, 50%)</li> <li>- 함량 및 크기에 따른 배합기술 정량화(배합기술)</li> </ul>
		Rice Husk 복합재의 열등한 기계적 성질 개선	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sodium Hydroxide, Silane, Acetic acid의 개질재를 통해 처리시간 및 농도에 따른 기계적 성능확인</li> <li>- Coupling agent 첨가 함량에 따른 기계적 성능 확인</li> <li>- Bamboo Fiber의 첨가에 따른 기계적 성능 확인</li> </ul>
		자동차 부품소재 평가항목 성능 구현	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 공인 시험기관 의뢰 자동차기준에 의거한 평가 시험 및 검증</li> </ul>

나. 1차년도 연구범위 및 연구 수행 방법

연구 범위	연구수행 방법	구체적인 연구내용
Rice Husk 및 복합재의 특성문헌조사	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 형태학적분석</li> <li>- 수분보유특성</li> <li>- 표면개질에 따른 기계적 성능개선</li> <li>- 열물리적 특성</li> <li>- 기계적 특성</li> <li>- 이화학적 특성 등의 문헌조사</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 일반적인 Rice Husk의 형태 고찰</li> <li>- 수분보유 특성에 관련한 복합재 설계의 제한적인 경우 고찰</li> <li>- 열분해 특성을 확인 후 성형조건의 정량적 확인 및 고찰</li> <li>- 복합재 설계 시 기계적 특성 확인 및 기계적 성능 향상 시 방안 등 모색</li> </ul>
Rice Husk의 기초분석	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 연구문헌에 근거한 형태학적 분석</li> <li>- 연구문헌에서 제시한 수분보유 특성 분석</li> <li>- 연구문헌에 따른 열물리적 특성 분석</li> <li>- 표면 개질에 따른 열물리적 성분 분석, 형태학적 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SEM, Mini-SEM을 이용한 외피 내피의 구조 분석</li> <li>- EDS를 통한 Rice Husk의 성분분석</li> <li>- Rice Husk의 열분해 특성 분석</li> <li>- 표면 개질에 따른 성분분석, 열물리적 특성 변화, 부분보유특성 변화, 형태학적 변화분석</li> </ul>
Rice Husk 복합재 설계(배합기술)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rice Husk의 입자크기에 따른 특성 비교 (155<math>\mu</math>m, 165<math>\mu</math>m, 198<math>\mu</math>m)</li> <li>- Rice Husk의 보강함량에 따른 특성 비교 (30%, 40%, 50%)</li> <li>- 함량 및 크기에 따른 배합기술 정량화(배합기술)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 복합재 설계는 Rice Husk의 입자 크기 및 함량에 따른 기계적 성능을 좌우하므로 최적의 크기 및 함량에 따른 기계적 특성 정량화 연구를 통해 배합기술 획득</li> </ul>
Rice Husk 복합재의 기계적 성능 개선	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sodium Hydroxide, Silane, Acetic acid의 개질제를 통해 처리시간 및 농도에 따른 기계적 성능확인</li> <li>- Coupling agent 첨가 함량에 따른 기계적 성능 확인</li> <li>- Bamboo Fiber의 첨가에 따른 기계적 성능 확인</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 열등한 기계적 성능 개선을 위하여 3가지 방안 모색</li> <li>1. 개질제를 이용하여 Rice Husk의 Si성분 및 Hemicellulose의 제거를 피하여 Resin과의 계면 결합력을 향상 시켜 기계적 성능을 향상시키는 연구</li> <li>2. Coupling agent를 이용하여 Resin의 가교결합을 유발하여 기질과 보강제간의 계면 결합을 극대화 하여 기계적 성능을 향상시키는 연구</li> <li>3. 단위면적당 비강도, 비탄성율이 우수한 Bamboo 섬유 혼입으로 기계적 성능을 향상시키는 연구를 통해 환경성 분석 및 경제성분석을 통한 우수한 기계적 성능 향상 방안 제시</li> </ul>
자동차 부품소재 평가 및 검증	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 자동차 규격에 준용한 자체 시험 및 공인기관 검증</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 최적 배합된 소재 시제품 생산 후 자동차 규격에 준용하는 규격 시험을 진행 하고 공인기관에 의뢰 한 결과 자동차 규격에 만족</li> </ul>
문제점개선, 간이성형성 확인	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rice Husk 복합재의 성형성을 확인하기 위한 설계검증 작업 및 성형조건 검색</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 기 보유된 간이금형을 통해 소재의 문제점 개선 및 설계 검증, 성형조건의 정량화 연구가 필요함을 확인</li> </ul>

다. 2차년도 연구개발의 목표 및 연구개발 수행 내용

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
2차 년도 (2010.12 ~ 2011.12)	농산바이오매스를 이용 환경친화적인 녹색 복합소재 및 성형기술개발	- 천연섬유복합재의 재활용- 물성기준에 관련된 문헌조사 - Rice Husk(Cellulose)의 열분해 및 기수분해 시 발생하는 Gas성분의 개선을 위한 환경친화적인 흡착조제 및 처리방안관련 문헌 조사 - 천연섬유보강복합재의 내환경 조건과 관련한 성능 관련 문헌조사	100	- 천연섬유복합소재의 재활용 기준 (조건 법규 등) - 천연섬유 복합재의 열분해시 방출되는 Gas 성분, 제거를 위한 방안 마련 - 다양한 환경조건에서의 활용도를 높이기 위한 조성개발과 내환경시험의 오류를 최소화 할 수 있는 조건 조사
		- 고품분석을 통한 Failure Mode연구 및 성능 평가 연구 및 Database 확보	100	- 폐차에서의 부품을 수거 하고 고품 분석 후 Failure Mode 분석
		- 냄새& 내환경 성능 향상용 배합 - 냄새저감용 친환경 흡착조제 및 처리방안 연구	100	- Trunk Mat. 고품분석을 통한 냄새, HCHO 방출량 토대로 저감 방안 마련 - 흡착조제를 이용한 냄새, VOC저감 효과 개선
		- 최적 배합기술을 토대로 시제품 제작 후 양산금형 대입 - 양산성형품의 최적 성형조건 연구 - 자동차 양산 금형 대입 후 성형성 확인	100	- 최적 배합기준의 시제품 제작 - 양산용 프레스 금형 성형조건 연구 - 성형조건 다양화 연구 - 성형성 확인
		- 자동차 부품으로의 신뢰성 시험 기준 시험 (내열성 내수성 내습성 하중변화율) - 자동차 규격 시험 (MS-361-13) - 사업화 진행	100	- 치수변화율 (내열 침지, 내열후 침지 후) - 두께 변화율 (내열 침지, 내열후 침지 후) - 공인기관 검증 - 사업화 진행

라. 2차년도 연구범위 및 연구 수행 방법

연구 범위	연구수행 방법	구체적인 연구내용
Rice Husk 보강복합재의 냄새, 유기물 저감 흡착 조제의 특성 문헌조사	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rice Husk 보강 복합재의 냄새저감, 휘발성 유기유해물 저감 방안을 위한 문헌 조사</li> <li>- 각종 환경에 따른 내구성 향상조건을 위한 연구문헌 조사</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 흡착제의 종류에 따른 성능비교 (활성탄, 제올라이트, 실리카겔)</li> <li>- Rice Husk 보강 복합재의 내환경 조건에 따른 기계적 화학적 거동 확인 (내한, 내열, 내습, 수분 흡습 등)</li> </ul>
필드의 Trunk Mat. 사용연한에 따른 고품 수거 후 문제점 파악 및 개선	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 사용연한에 따른 고품수거 후 기존 제품의 문제점 파악</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 사용연한에 따른 표면 변화, 화학적 상태, 성분, 냄새평가, HCHO 평가, 하중변화 평가</li> <li>- Field Failure Scheme 발굴</li> </ul>
고품분석 결과를 토대로 내구성 향상배합 개선 및 시제품제작 후 검증	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 고품분석 결과를 토대로 Trunk Mat.의 내구성 향상 기준 마련</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 고강도 경량소재 배합 기준 마련</li> <li>- 내환경조건을 충족하는 배합기준 (내열성, 내한성 등)</li> <li>- 상용화제 개발</li> <li>- 냄새 및 VOCs 저감 배합기준 정립</li> </ul>
Trunk Mat. 양산금형을 통한 시제품 제작, 성형조건, 성형성 및 품질수준 평가(내환경 평가)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Trunk Mat. 부품의 양산조건의 부품형태로 시제품 제작(부품형태)</li> <li>- 내환경시험 (내열, 내한, 내습, 내열사이클 열충격시험)</li> <li>- 부품 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 내열성 (90, 110, 140℃) 시험조건에 따른 화학상태, 표면변화, 치수 및 두께변화율, 하중변화율 HCHO 방출량, 충격강도 등 확인</li> <li>- 내한성(-20, -30, -40℃) 시험 조건에서 내열성 시험과 동일한 평가 진행</li> <li>- 내습성 (70, 80, 90%) 시험조건에서 내열성 시험과 동일한 평가 진행</li> <li>- 내열사이클조건(110 ℃/-40 ℃/90% 30cycle)에 따른 내열성과 동일한 평가 진행</li> <li>- 열충격성 (110 ℃/-40 ℃ 180cycle) 시험조건에서 내열성 시험과 동일한 평가진행</li> <li>- 부품기준의 내구성 확인을 위한 열간신율 확인 (60℃, 80℃, 100℃)</li> </ul>
성형기술 확보를 위한 가압성형 및 중공성형법을 이용한 성형기술 확보	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 개발제품의 부품으로의 성형성 확인을 위한 다양한 성형기술 확보 연구</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 오븐프레스 성형기술 및 조건 확보</li> <li>- 중공성형 성형기술 확보</li> </ul>
자동차 부품 규격시험 (기본물성, VOC, 냄새 등)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 내구성 증진을 위한 배합기준을 통한 부품형태의 규격시험</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 인장, 굴곡, 비중, 연소성 냄새 증감속 VOCs, VICAT, 수분흡수율 치수변화 파열강도 공인기관 확인 검증</li> </ul>

마. 정량적 연구 목표 및 달성도 (공인기관 평가 기준)

평가항목	단위	비중 (%)	연구개발전 국내수준	최종 개발목표치	1차년도 중간 결과	2차년도 최종 결과
1. 인장강도	kgf/cm <sup>2</sup>	20	L: 200 T: 150	L : 300 T : 200	L : 259 T : 202	L : 307 T : 201
2. 굴곡강도	kgf/cm <sup>2</sup>	20	L: 430 T: 330	L : 650 T : 500	L : 496 T : 381	L : 680 T : 501
3. 굴곡탄성율	kgf/cm <sup>2</sup>	20	L: 30,000 T: 21,000	L : 40,000 T : 30,000	L : 36,520 T : 28,627	L : 40,821 T : 32,259
4. VICAT	℃	5	158 ↑	158 ↑	164	164
5. 수분흡수율	%	5	2 ↓	2 ↓	0.3	0.3
6. 파열강도	kgf/cm <sup>2</sup>	10	1.5t : 15 ↑	1.5t : 20 ↑	1.5t : 15	1.5t : 21
7. 연소성	mm/min	10	80 ↓	60 ↓	56	33
8. 냄새	급	10	3 ↑	3 ↑	3	3

## 2절 자동차 부품소재분야의 기술발전 기여도

### 1. 소재기술

환경친화적이면서 CO<sub>2</sub> 발생량을 저감하도록 하는 합체계 Bio-Composites를 개발하는 기술로, Rice Husk를 통한 배합기술(물성증진, 계면 결합력 향상, 내환경조건 만족, 내구성능 향상 등)을 확보하고 친환경적인 BIO-Composites의 복합재료 제조 기술을 확보하였다. 또한, 상용화제의 개발은 다른 용도의 전개를 활발히 할 수 있는 또 하나의 기술성과이며 가격경쟁력과 재활용이 가능한 소재기술로 발전 됐다. 기존 Rice Husk의 사용을 퇴비나 거름 등의 활용에서 자동차 내장부품으로의 용도전개를 통해 다른 자동차 부품으로의 용도전개가 용이해 졌으며 또한 다양한 시험 조건에서의 우수한 특성을 확보함으로써 다른 부품으로의 용도전개 더 나아가 다른 신산업에도 주력적인 소재로 거듭날 수 있는 소재기술이 개발되었다.

## 2. 성형기술

일반적인 오븐프레스 공정을 이용하여 가격 경쟁력을 확보함은 물론 중공성형(당사특허보유)을 이용하는 성형기술로의 개발을 정량화 하였고 품질의 향상, 강성증진 등(하중 변형량 향상 : 상온 20Kg Load 시 7mm 이내 변형)과 더불어 가격 경쟁력 향상 및 원가절감 능력이 가능한 성형기술로 개발되어 기타의 다른 자동차 내장 부품소재로의 활용이 가능한 기술로 자리매김 할 수 있는 성형기술을 확보하였다.

## 3. 결과

본 연구개발을 통해 선행 특허의 업그레이드는 물론 제품의 질적 향상과 고부가가치 사업으로의 향상을 꾀하였으며, 에너지 절약, 자원 재순환구조 향상, 가격 경쟁력 향상과 환경친화적 인소재 개발로 기타 목재의 수입이 감소되며 수출 집약적인 산업으로의 발전이 가능한 부품소재로 자리매김이 가능한 부품소재를 개발하고 성형기술을 확보하였다. 그러나 Rice Husk의 다양한 각도에서 추가 연구개발이 계속적으로 이루어져야 한다는 숙제도 가지고 있다.

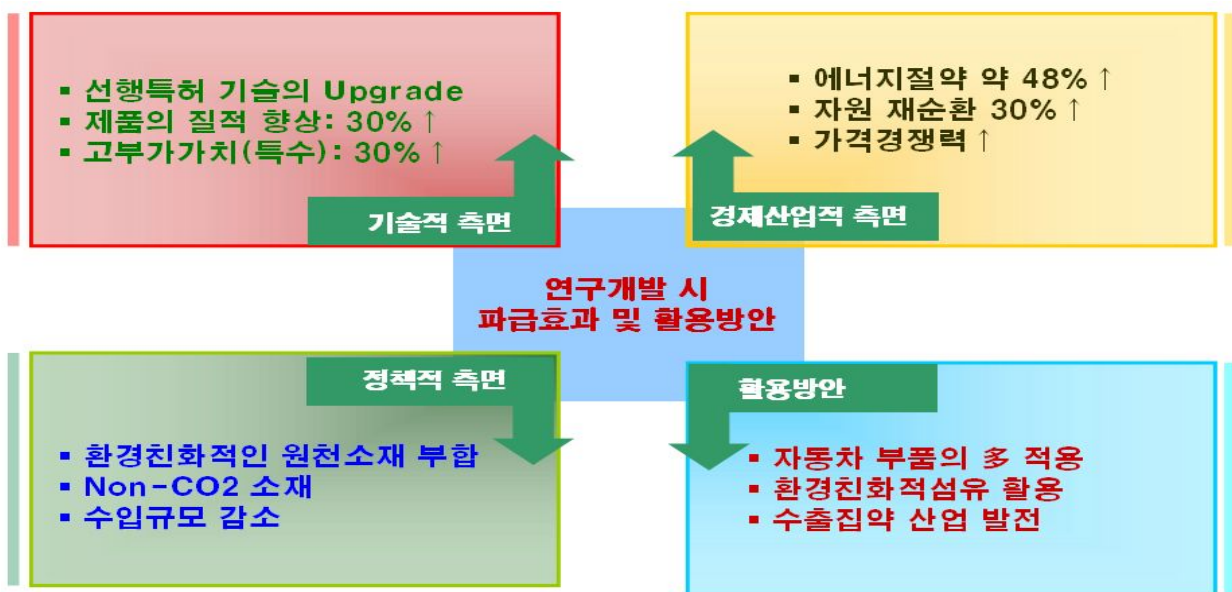


Fig 176. 연구개발을 통한 핵심기술 및 활용방안

# 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

## 1절 실용화 및 산업화 계획

### 1. 개발기술을 적용한 실용화

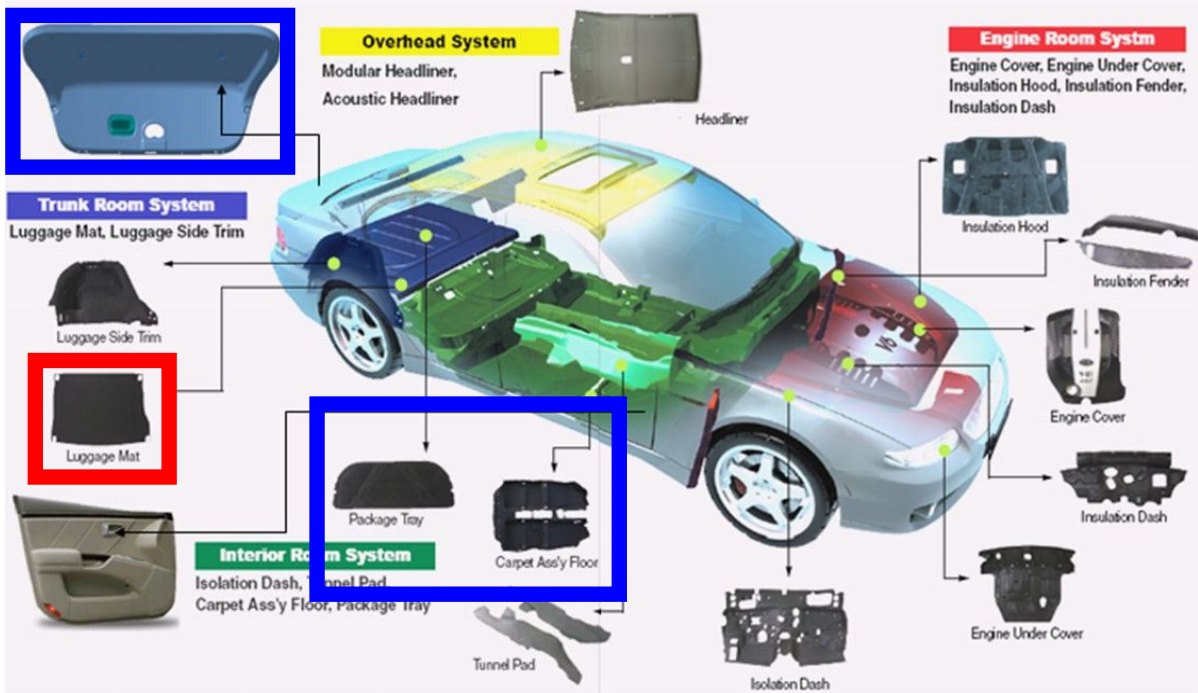


Fig 177. 개발기술을 적용한 자동차 부품의 실용화 부품 (Trunk Mat.)

농산 바이오매스인 Rice Husk를 이용한 바이오복합재료 개발과 동시에 표면과 이면에 부직포를 적용하고 성형공법 중 오븐프레스 공정과 중공성형 기술을 접목하여 국내 내수 시장에 실용화를 꾀하였다. (G社 J모델)

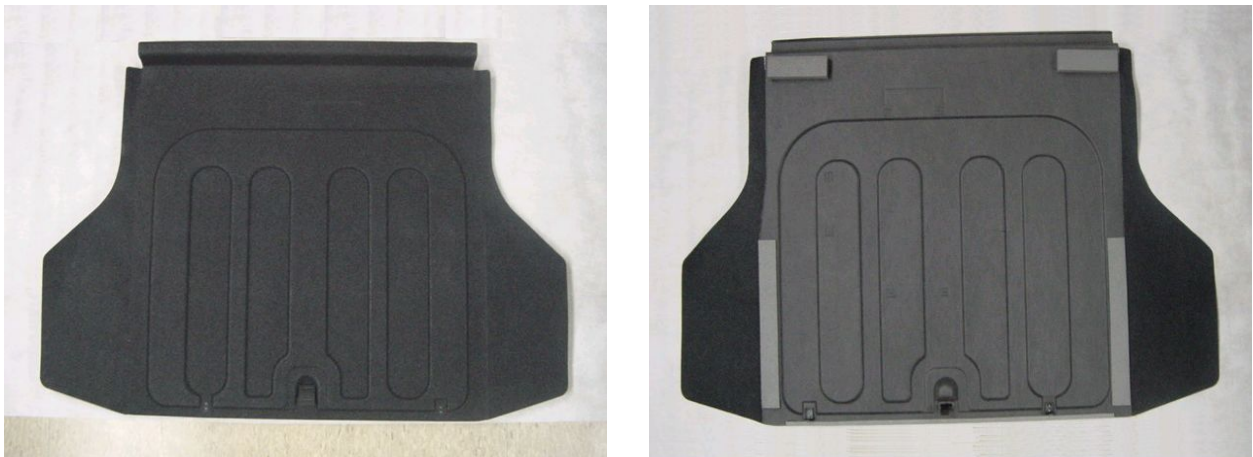


Fig 178. Rice Husk 보강 복합소재를 통한 실용화 제품 1





Fig 179. Rice Husk 보강 복합소재를 통한 실용화 제품 2

## 2. 기대효과

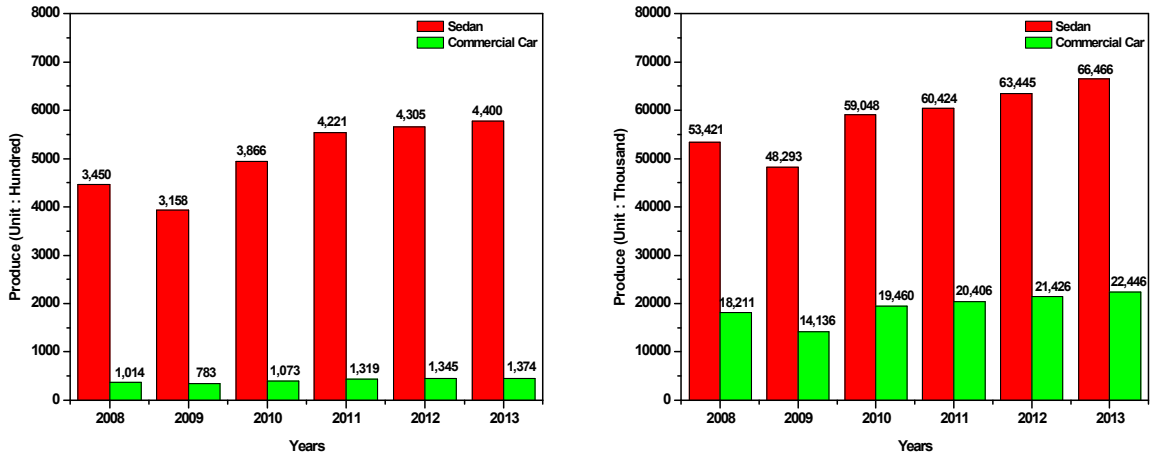


Fig 180. 국내 자동차 생산 예상(좌), 세계 자동차 생산 예상(우)

Fig 180에서 보는 바와 같이 국내자동차 2013년 생산량은 2012년보다 2.2% 증가 예상(2012 자동차 공업협회 자료 참고)과 세계자동차 생산량은 금년보다 5% 생산 증가 예상에 따라 Fig 181에서 보는 바와 같이 연구개발 종료와 함께 주관기관의 매출향상은 연 2~3% 향상 수준으로 판단된다.

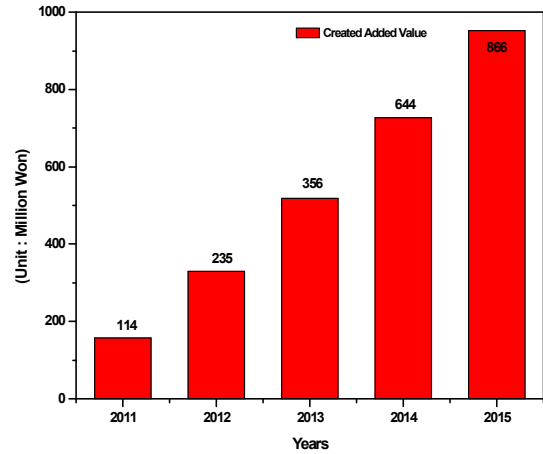
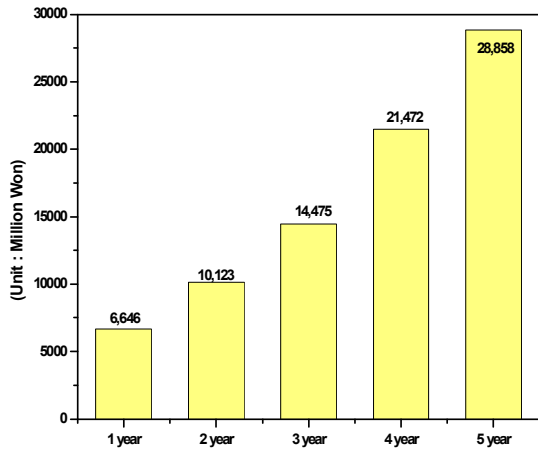


Fig 181. 직접경제 효과(좌), 부가가치 창출 및 매출증대(우)

### 3. 추가 실용화 및 산업화 계획

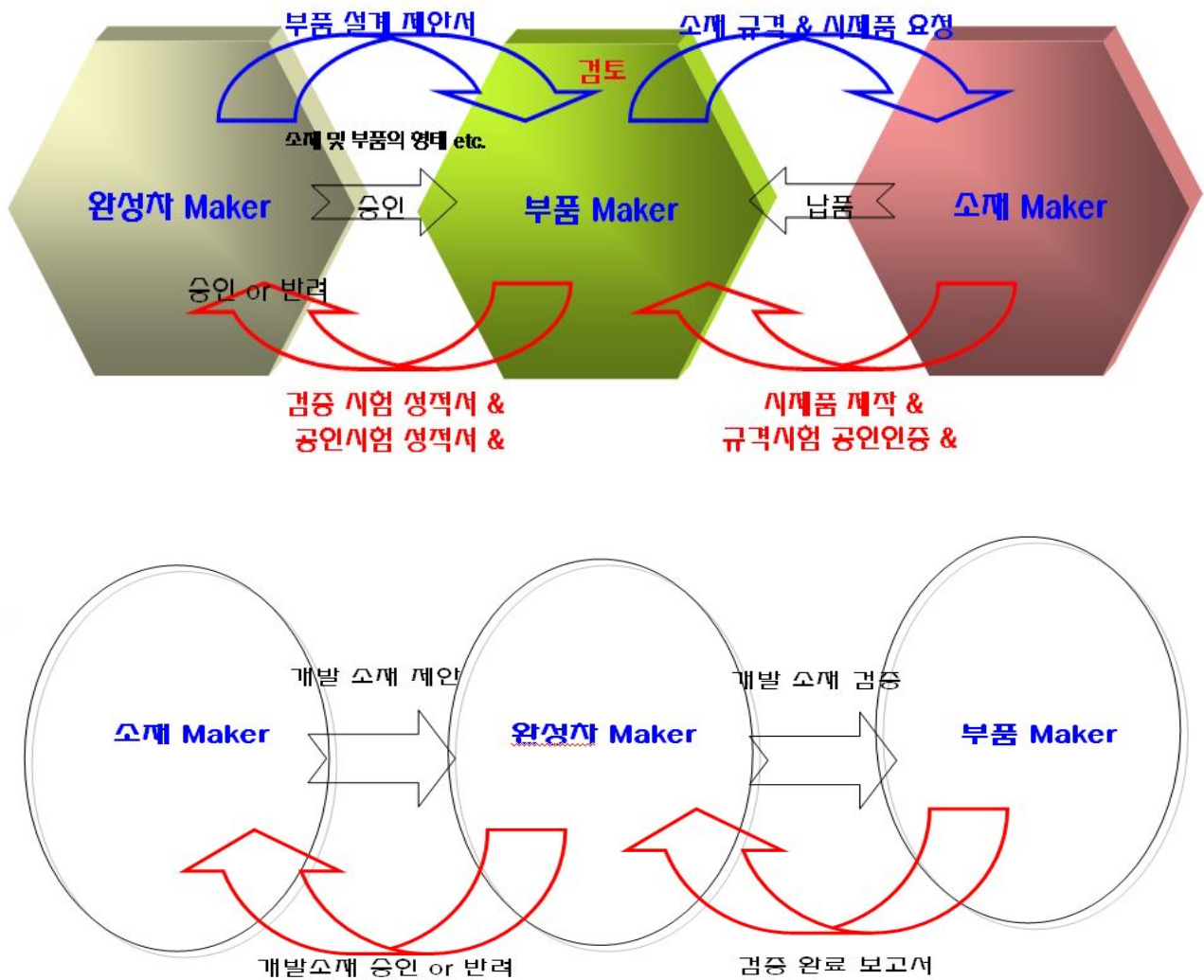
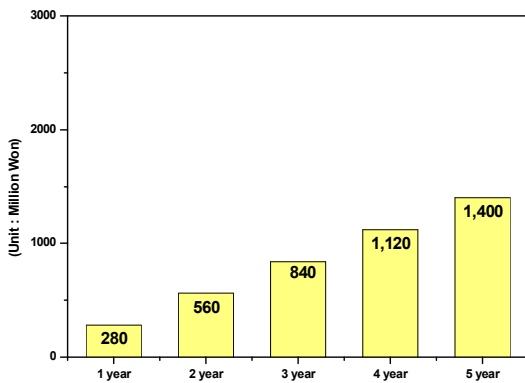


Fig 182. 자동차 부품소재의 산업화 방안 (상: 1, 하: 2)

자동차 부품소재로의 실용화 및 산업화를 위한 방안으로는 Fig 182에서 보는 바와 같이 완성차 메이커 회사에서 신차 설계 후 부품에 대한 소재를 협력사로 하달 후 준비된 소재 및 성형 기술을 토대로 품질 및 가격 경쟁력을 고려하여 적용하는 방안과 소재업체에서 신차개발 시 부품으로 적용을 요구하는 방식의 산업화 전략을 가지고 있다. 주관기관은 2번째 방안으로 현재 양산 중인 차량에 대입 및 시제품 제작, 내구 검증 등을 토대로 Trunk Mat. 부품으로의 적용을 이루었으며 추가로 다른 용도의 부품소재로 용도전개를 이루기 위하여 부품에 맞는 시험 규격과 내구성을 검증 할 계획을 가지고 있다.

#### 4. 경제 · 산업적 파급효과

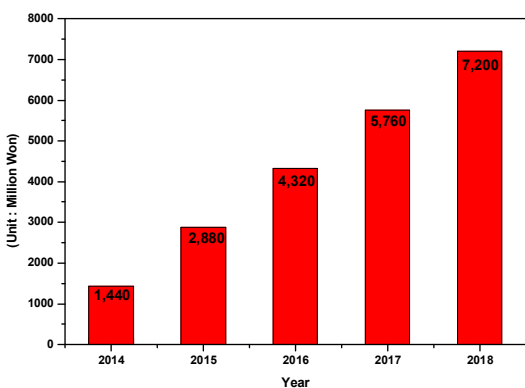


(단위 : 백만원)

년도	경제 효과
1년 후	280
2년 후	560
3년 후	840
4년 후	1,120
5년 후	1,400

Fig 183. 직접 경제 효과(목분 수입 대체 효과)

종전 Trunk Mat. 부품소재의 기준은 PP+목분 배합기준 50:50으로 볼 때, Rice Husk로 대체된다면 현 구매 단가로 판단하여 계상하면 (대당 4Kg 기준, 20만대 적용기준) 개발종료 1년 후 약 2억 8천만원의 목분 수입대체 효과가 매년 동등수준으로 개선된다면 가격경쟁력 확보를 가짐과 동시에 국산화 소재를 동시에 이룩하는 파급효과를 거둘 수 있다.

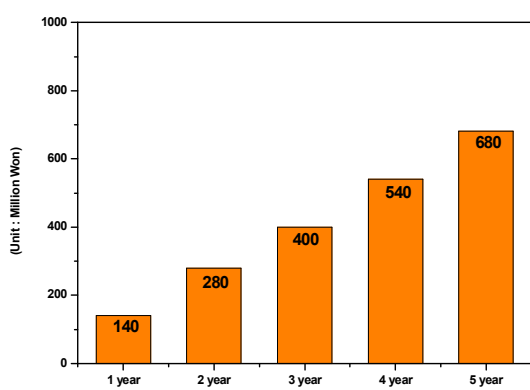


(단위 : 백만원)

사업년도	매출계획
2014	1,440
2015	2,880
2016	4,320
2017	5,760
2018	7,200

Fig 184. 부가가치 창출 매출 증대 효과

또한, Fig 184에서 보는 바와 같이 개발종료 후 1년 후에는 수요처 납품을 통한 연매출이 매년 14억원 정도의 매출 향상을 꾀 할 수 있는 부가가치 창출 효과를 거둘 수 있다.



(단위 : 백만원)

년도	부수입 계
1년 후	140
2년 후	280
3년 후	400
4년 후	540
5년 후	680

Fig 185. 농공산업의 경제적 파급효과(농가의 부가적인 수입)

그리고 종전 Rice Husk의 퇴비나 비료의 활용으로 부가가치 산업으로의 활용이 어려웠으나 농산자원으로의 용도전개를 통해 농가의 부가적인 수입원이 발생됨에 따라 농공산업의 균형적인 발전을 이룩할 수 있다. 결과적으로 왕겨의 구매가격이(도정 후 일련의 과정 포함) 420원으로 가정 할 때, 1년동안의 농가 수입은 1억 4천만원의 파급효과가 발생된다.



Fig 186. 건축자재 분야로의 산업적 활용

그 외에 Rice Husk 복합소재를 흡음재를 통한 건축용 소재로의 용도전개는 Rice Husk의 기존 사용 용도의 한계를 뛰어 넘어 산업의 발전과 농업의 균형발전에 밑거름이 되는 파급효과를 거둘 수 있다. 결과적으로 개발 부품소재로의 파급효과로는 1차적으로 농산 자원으로 국산화 소재를 만든다는 장점과 더불어 친환경적인 이미지를 가미할 수 있고 농가의 부수입원으로서의 자리매김이 가능하다. 또한 자동차 소재 생산에서부터 폐차 시 까지 회수가 전제가 된다면 100% 재활용이 가능하며 폐기물의 발생이 없으며 복합재료화를 통해 원유자원의 절감효과를 거둘 수 있어 국가의 경쟁력 있는 신산업 성장 동력으로서의 활용이 가능한 신산업분야로의 발전이 가능하다.

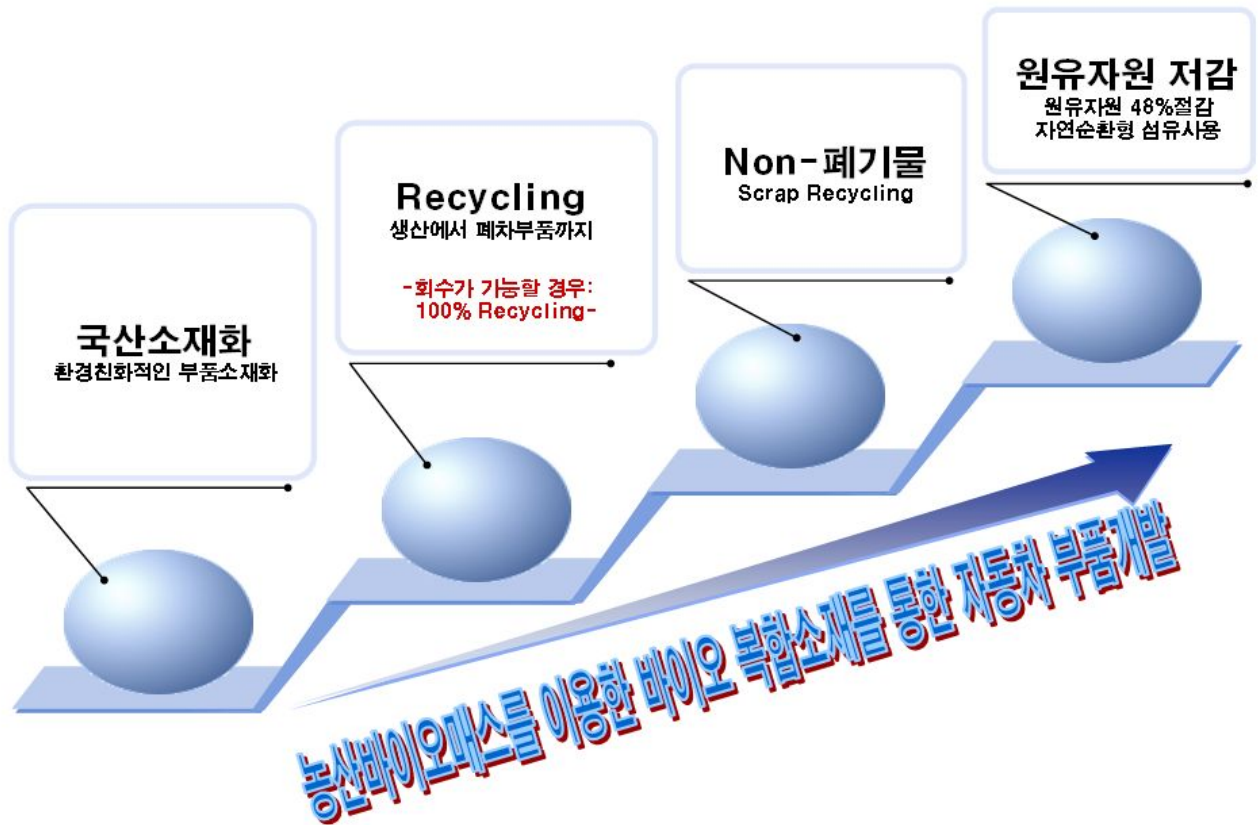


Fig 187. 개발 부품소재를 통한 파급효과

### 5. 생산원가 비교 검토 (개발소재 VS 기존소재)

Table 54. 생산원가 비교 검토

원가비교	개발소재	기존소재	비교 결과
원재료비	80	100	-20
금형	70	70	0
설비	50	60	-10
가공비	100	110	-10

Table 54는 개발소재와 기존 소재의 생산원가를 비교한 결과이다. 기존소재는 수입에 의존하여 개발소재에 비해 원재료비가 상승되는 반면 개발소재는 농가에서의 부존자원의 활용으로 인한 가격 절감효과가 증가 될 수 있는 요인을 가지고 있다. 그러나 성형 금형비용은 개발소재와 기존소재 모두 동일한 상태에 있으며, 기존 설비를 사용하여 추가적인 부대 설비가 필요하지 않아 설비적인 비용절감이 예상된다. 결과적으로 국산화 소재의 개발로 인한 원재료비의 절감과 설비비, 가공비의 절감은 농산부존자원의 활용을 증가 시키면서 농공산업의 발전을 촉진하는 매개로 활용 될 수 있는 소재로 자리매김 할 것이다.

## 2절 지식재산권 확보 현황(논문)

본 연구를 통하여 Table 55와 Fig 188과 같이 참여기관인 순천향대학교와 함께 연구 논문 및 학술 발표를 하였고 우수논문상(산학기술학회, 2012)을 수상하는 등의 실적을 이루어냈다.

Table 55. 연구 논문 및 학술 발표 실적

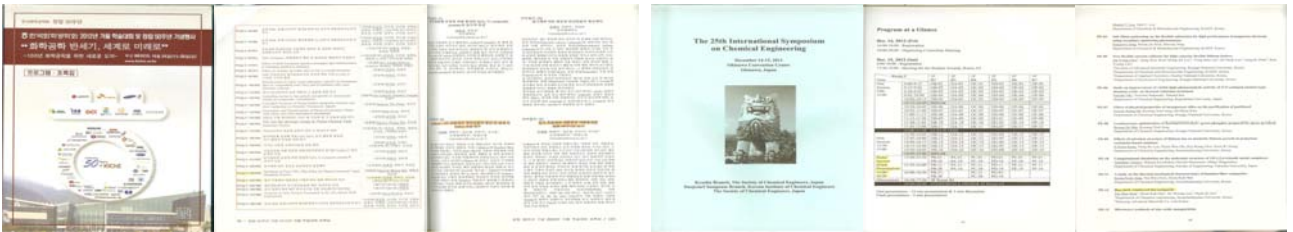
학회명	년도	논문 제목	기관	저자
한국산학기술학회	2011	왕겨분말의 전처리 조건에 따른 형태학적 변화 및 열적 특성	참여기관	김미선
한국화학공학회	2011	왕겨의 입도크기에 따른 기계적 성질과 전처리에 따른 특성	참여기관	김태화
		왕겨 분말의 화학적 처리에 따른 특성	참여기관	김미선
한국산학기술학회	2012	왕겨를 이용한 바이오 복합재의 기계적 특성	참여기관	김태화
한국화학공학회	2012	왕겨복합재의 내환경성 시험에 따른 열화 메커니즘 연구	참여기관	김태화
The 25th International Symposium on Chemical Engineering	2012	Rice Husk reinforced bio-composite	참여기관	김태화



(a) 한국산화기술학회(2011년)

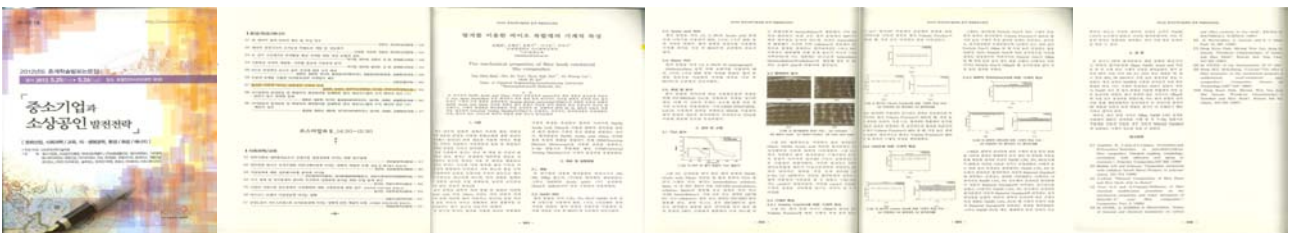


(b) 한국화학공학회(2011년)



(c) 한국화학공학회(2012년),

(d) International Symposium on Chemical Engineering(2012년)



(e) 한국산화기술학회(2012년)

Fig 188. 논문 및 학술 실적

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

### 1절 바이오복합재료 해외 연구개발 정보

섬유강화 플라스틱(Fiber-reinforced Plastics, FRP)은 1908년에 개발된 페놀수지에 Cellulose 섬유를 첨가하면서 시작되어 urea수지, melamine수지 등의 열경화성 물질에 적용되기도 하였다. 1940년대에 불포화폴리에스터에 유리섬유를 함께 적용하여 자동차, 선박, 전자재료, 비행기, 항공우주 등 첨단 분야에도 광범위하게 활용되었다. 그러나 기존의 복합재료는 환경에 대한 인식의 변화에 따라 환경 규제 강화와 함께 환경오염과 재활용에 대한 문제를 안고 있었다.

이러한 문제를 극복하기 위해 1989년 독일에서는 아마, 대마, 모시 등의 천연섬유를 고분자수지의 보강섬유로 도입하는 생분해성 고분자수지에 적용하여 바이오복합재료(biocomposites)를 개발하였다. 바이오복합재료의 보강섬유로 적용된 천연섬유는 주로 Cellulose 성분으로 이루어져 있으며 값이 싸고 쉽게 얻을 수 있으며 농업이 지속되는 한 고갈되지 않는다는 장점이 있다. 고분자 매트릭스 수지의 보강섬유로 활용되는 Cellulose계 천연섬유들은 아마, 대마, 황마, 케나프, 아바카, 대나무, 코이어, 파인애플, 왕겨, 목분, 모시, 사이잘, 헤네켄 등이 있다. 이들은 주로 남미나 인도, 방글라데시, 동남아시아의 여러 나라에서 생산되고 최대 연 3모작이 가능할 정도로 성장속도가 빨라 쉽게 수확할 수 있는 장점이 있으며 경제성원칙에 따라 경제적인 소재로 각광받고 있으며 이러한 천연섬유 및 버려지는 농산폐자원을 활용하는 바이오 복합재료의 연구개발이 활발한 실정에 있다.

#### 1. 유럽

산·학·연 공동 연구를 중심으로 바이오복합재료 연구를 실시하고 있는 유럽은 가장 먼저 바이오복합재료의 산업화를 시작하였으며 20세기에 들어와 환경 문제를 심각하게 인식하였다. 바이오복합재료의 선두주자인 유럽은 자동차재료에 적용하여 차체의 경량화 및 이산화탄소 배출 감소에 관한 실용화 연구를 진행 중이다. 실용화에 대한 연구를 주로 실행하고 있는 기업체들은 바이오복합재료를 자동차의 내장재와 외장재로 적용하여 무기 충전재 혹은 무기섬유를 천연소재로 대체하여 고성능 바이오복합재료를 개발하기 위해 노력하고 있다. 독일의 다임러크라이슬러사에서는 바이오 복합재료를 Fig 176에서 보는 바와 같이 승용차의 내장재 및 외장재에 실제로 적용하는 연구가 수행 중이며 버스, 전철 등에 이를 적용하는 연구도 추진 중에 있다.





Fig 189. 독일 다임러크라이슬러사에서 실용화 연구 중인 바이오복합재료를 채택한 자동차 부품

## 2. 미국

미국에서의 바이오복합재료 개발 연구는 국립과학재단(National science foundation, NSF), 농림부(United state department of agriculture, U.S.D.A.), 에너지 부(Department of energy, DOE), 환경부(Environmental protection agency, E.P.A) 등 정부 각 부처의 지원과 함께 활발하게 진행되고 있다. 뿐만 아니라, 미시간주립대학, 아이오와주립대학, 워싱턴주립대학, 펜실베이니아주립대, 위스콘신대학 등에서 바이오복합재료 개발과 관련된 기초 및 응용연구를 수행하고 있다. 이들 대학에서 연구하는 바이오 복합재료로는 단백질과 생분해성 고분자를 매트릭스로 하는 바이오복합재료, 목분과 왕겨, 대나무, 마 등의 천연섬유를 보강재로 사용하는 바이오복합재료에 대한 개발 및 특성 분석과 관련된 전반적인 연구가 진행되고 있다. USDA Forest Products 연구실 등 국립연구기관에서 바이오 복합재료의 내구성 및 생분해성과 관련된 연구를 활발하게 진행하고 있다. 오웬스코닝사, 노스우드플라스틱사(North Wood Plastics, Inc.) 등 기업체에서는 바이오복합재료의 실용화를 위한 연구를 수행하고 있다(Fig 190). 미국에서 수행되는 바이오복합재료의 응용분야는 자동차부품소재 분야뿐만 아니라, 주택내장재, 교량 등 토목 건축 산업과 기반시설 인프라 구축 등도 포함하고 있다.



Fig 190. North Wood Plastics사에서 폴리프로필렌과 천연섬유를 혼합하여 만든 자동차 내장재

### 3. 아시아

아시아에서는 주로 한국, 일본, 중국, 인도에서 연구가 진행되며 그 중 일본이 가장 활발하게 연구개발과 실용화를 추진하고 있다. 바이오복합재료의 실용화에 대해서는 일본의 도요타자동차에서 kenaf와 폴리유산(Polylactic acid, PLA)으로 만들어진 바이오복합재료를 처음으로 승용차내장재로 적용하였으며, 2007년에는 kenaf를 활용한 i-unit concept라는 concept car를 전시회에 발표하였다(Fig 191).



Fig 191. 2007년 발표된 kenaf를 보강재로 한 Toyota의 i-unit concept car

도요타사에서는 동남아시아에 kenaf 경작지를 운영하여 천연섬유의 품질 제어 및 가격 경쟁력을 확보하였으며 지역적 특성을 고려하여 대나무 섬유를 보강재로 사용하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 중국은 1980년대 중반부터 바이오복합재료 연구를 시작하였으며 1999년부터 바이오복합재료 제조공장을 설립하여 2003년에는 중국내에 바이오복합재료 관련 연구가 8개 대학과 50여 곳 기업체에서 이루어지고 있다. 또한 중국 국가 프로젝트인 “863계획(하이테크계획)”에서 목질 기반 선진제조 기술을 실시하여 목재와 합성고분자복합재료, 금속, 무기비금속, 대나무재료, 농작물 줄기섬유 계면변성 및 복합기술 혁신 분야에서 많은 성과를 획득한 것으로 보고되고 있다.

Table 56. 바이오복합재료에 대한 해외 연구개발 동향

국가	주요기관	연구개발 내용	현황
유럽	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 영국(런던대. T.Peijs)</li> <li>· 독일(드레스덴대. B. Kretzschmar)</li> <li>· 이탈리아(페루자대. C.Bernal)</li> <li>· 네덜란드(TNO Institute of industrial Technology사, S. Fisher)</li> <li>· 벨기에(Owens Coring Fiberglas사, J. LI Thomason)</li> <li>· 스페인, 핀란드, 덴마크 등</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 복합재료 제조를 위한 마섬유의 물성 및 응용 연구(영국)</li> <li>· PP/clay 바이오복합재료 연구(독일)</li> <li>· Jute-PP 복합재료연구(이탈리아)</li> <li>· 천연고분자/나노입자 combination(네덜란드)</li> <li>· 자동차에 대한 NFRP(natural fiber reinforced plastics) 응용(벨기에)</li> </ul>	응용 연구, 실용화 적용 단계
미국	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 미국 USDA(Pobert H. Falk)</li> <li>· 미시간주립대(L.T. Drzal)</li> <li>· 위스콘신대(A. Sanadi)</li> <li>-워싱턴주립대, Ford사</li> <li>-Furturesoft Technologies Inc.</li> <li>-North Wood Plastic Inc. 외</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 천연섬유-열가소성 바이오복합재료의 응용 (미국 USDA)</li> <li>· 천연섬유 보강 복합재료의 다양한 응용 및 연구 (미시간주립대)</li> <li>· 케나프 섬유를 이용한 복합재료 응용(위스콘신대)</li> </ul>	응용 연구, 실용화 적용 단계
일본	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 교토공대(H.Hamada)</li> <li>· 아키타대(Y.Kikuchi)</li> <li>· 니혼대(G. Ben)</li> <li>· 야마구치대(K. Goda)</li> <li>· 동지사대(T. Fujii)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 대나무 이용 생분해성 바이오복합재료 연구</li> <li>· 삼나무, 모과나무를 이용한 생분해성 복합재료 연구</li> </ul>	응용 연구, 실용화 타진 단계
기타	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 인도(L. A. Pothan)</li> <li>· 중국(Madiscn, WI)</li> <li>· 호주(호주국립대 Kate E. Semple)</li> <li>· 브라질, 싱가포르, 말레이시아 등</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 바나나섬유를 이용한 복합재료 연구</li> <li>· 천연/나무섬유 복합재료의 응용</li> </ul>	기초연구

## 제 7 장 참고문헌

- [1] Y. J. Lee, W. K. Jung, Y. J. Sung. Evaluation of fiberization of rice hull by autohydrolysis conditons. Dept.of Biobased Materials, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea. Vol. 38, No. 1, pp. 95-100, March (2011).
- [2] Kim HH, Lee JM, Chung MK. 2003. Prepartion of activated carbons from rice hull by NaOH and KOH activation. J. Korean Ind. Eng. Chem. 14(4): 381-385
- [3] Yun YK, Kim TY, Yeon IJ, Joung YD, Jeong NH, Nam KD. 1997. A study on the carbonization and removing ash from rice shell. J. Ind. Sci. and Tech. Institute 11(2): 25-30.
- [4] B. H. Kim, H. J. Lee, S. C. Kim etc. Mechanical Properties of Alkali Treated Kenaf Fiber Filled PP Bio-Composites. Mokchae Konghak 37(3): 222-230 (2009)
- [5] S.J. Park, M. H. Kim, H. M. Shin. Chemical composition and Thermal Characteristics of Rice husk and Rice husk Ash in Korea. J. of Biosystems Eng. Vol. 30, No. 4. pp. 235-241 (2005)
- [6] L.T. Vlaev, I.G. Markovska, L.A. Lyubchev. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. Department of Physical Chemistry, Assea Zlatarov University, 8010 Bourgas, Bulgaria. Received 29 August 2002; received in revised form 7 January 2003; accepted 15 January 2003
- [7] Ahn, B-K., Park, N-h., Changes in the characteristics of the molded rice hull rice straw packaging material manufactured by different mixing ratios, J. of Korea Tappi, 27(2): 55-62 (1995)
- [8] M. S. Kim, H. K. Koh. 1981. Physical properties of grains. J. of Korean Soc, Agric. Mach. 6(1)L73-82 (In Korean).
- [9] M. PATEL, X-ray Spectrometry 10 (2) (1981) 82.
- [10] V. Indira, G. arameswaran, J. Therm. Anal. 32 (1987) 1151.
- [11] J. Sestak, Thermochemical Properties of Solids, Academica, Prague, 1984.
- [12] 김지동 등. 1981. 왕겨로부터 가연성 가스 제조에 관한 실험연구. 에너지 4(2):74-89.
- [13] Byoung-Ho Lee. Hee-Soo Kim. Seung-Woo Choi. Hyun-Joong Kim. Improvement of Interfacial Adhesion of Surface treated Rice Husk Flour-Filled Polypropylene Bio-Composites. Mokchae Kongak 34(3): 38-45, (2006).
- [14] M. PATEL, A. KARERA, P. PRASANNA. Effect of thermal and chemical treatments oncarbon and silica contents in rice husk. Journal of Materials Science 22 (1987) 2457-2464
- [15] J. H. Cheng, Lungwei, in proceedings of Cimme Annual Convention, Miaoli, Taiwan, December 1979 p. 105.
- [16] Y.J. Sung, S. J. Shin, M. T. Oh. Chemical Composition of Rice Hull and Morphological Properties of Rice Hull Fibers. (Received August 9, 2009: Accepted September 7, 2009) Vol. 41.
- [17] 원종명, 제지용 원료로서의 비목재 자원, 2005 한국 펄프종이공학회 춘계학술발표 논문집, 펄프종이공학회, pp.56-67(2005).

- [18] A. K. mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal (2001) *Compos. Interf.* **8**, 313-343.
- [19] A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal. *Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World*. Vol. 10, Nos. 1/2, April 2002.
- [20] S.J. Park. *Element Compositions of Rice Husk and Rice Husk Ash in Korea*.
- [21] Shimizu, H. A. Kanno & Y. Nishiyama. 1978. *Physical properties of rice hull as the fuel*. *JSAM* 39(4):477-481.
- [22] Paul T. Williams, Nittaya Nugranad. *Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks*. Paul T. Williams , Nittaya Nugranad. *Energy* 25 (2000) 493-513.
- [23] J. I. Martin, MS thesis, Louisiana State University(1938)
- [24] N. K. Sharma, S. Williams and A. Zangwil, *J. Amer. Ceram. Soc.* **67** (1984) 715.
- [25] Byoung-Ho Lee, Hee-Soo Kim, SangWoo Choi, HunJoong Kim "Improvement of interfacial adhesion for surface treated rice husk flour-filled polypropylene bio-composites", *Mokchae Konghak* 38~45 (2006)
- [26] K. Raveendran, A. Ganesh, and K. C. Khilar, *Fuel*, 75, 987 (1996).
- [27] A. Demirbas, *Energy Conv. Manage.*, 41, 633 (2000).
- [28] S. Gaur and T. B. Reed, *Biomass Bioenergy*, 7, 61 (1994).
- [29] R. Bilbao, A. Millera, and J. Arauzo, *Thermochimica Acta*, 165, 103 (1990).
- [30] *Pyrolysis Characteristics of Sawdust and Rice Husk*. Dong Kyoo Park, Myung Won Seo, Jeong Hoi Goo, Sang Done Kim, See Hoon Lee, Jae Goo Lee, and Byung-Ho Song
- [31] Desbene PL, Essaye M, Desmarazieres B, Basselier J. *Contribution to the analytical study of biomass pyrolysis oils*. In: Bridgwater AV, Grassi G, editors. *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*. London: Elsevier Applied Science, 1991:155-76.
- [32] D. K. Park, etc. *Pyrolysis Characteristics of Sawdust and Rice Husk*. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 18, No. 5, October 2007, 415-423.
- [33] SC Oh, CY Lee, etc. *A Study on the Co-pyrolysis Characteristics of Wood and Polypropylene Mixtures*. Vol. 14, No. 8, December 2003, 1149-1153.
- [34] 홍순정, 오세천, 이해평 등. PVC의 열분해 특성에 관한 연구, *화학공학*, **37**, 515 (1999).
- [35] Dong Kyoo Park, Myung Won Seo, Jeong Hoi Goo, etc "Pyrolysis Characteristics of Sawdust and Rice Husk", *Korean Ind. Eng. Chem.*, 415~423 (2007)
- [36] B.S. Ndazi, S. Karlsson, J.V. Tesha, C.W. Nyahumwa, "Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels", *Composites*, 925~935(2007)
- [37] Wonh S, Shanks R, Hodzic A. *Compos Sci Technol* 2004;64:1321-30.
- [38] Rowell Rm. *Commonwealth Forest Vureau*. Oxford, No. 69120, 1975; 363-82.
- [39] Rowell Rm. In: *Proceedings of a seminar on research in industrial application of non-food crops, I: plant fibers*, Copenhagen, Denmark Academy of Technical Series. May 1995, pp. 49-70.
- [40] Pizzi A. *Holzwertung* 1991;4:83-6.
- [41] Belgacem M. N, P. Bataille, and S. Sapeiha. *Effect of corona modification on themechanical properties of polypropylene cellulose composites*. *Journal of Applied Polymer Science* 379~385(1994)

- [42] Felix J. M, and P. Gatenholm. Effect of transcrystalline morphology on interfacial adhesion in cellulose polypropylene composite. *Journal of materials Science* 3043~3049 (1994)
- [43] Sreenivasan S., P. B. Iyer. etc. Influence of delignification and alkali treatment on the fine structure of coir fiber. *Journal of materials Science*. 721~726 (1996)
- [44] Rong M. Z, M. Q Zhang, etc. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology* 61: 1437~1447
- [45] Kim, S. and Holtzapple, M. T. Lime pretreatment and enzymatic hydrolysis of cornstover. *Biore-source Technology*, 96 : 1994~2006 (2005)
- [46] Cheng, Y. S, etc Evaluation of high solids alkaline pretreatment of rice straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 162 : 1768~1784 (2010)
- [47] A.K.MOHANTY, M.MISRA, L.T.DRZAL, "Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview", *Composite Interfaces*, Vol. 8, 313 - 343(2001)
- [48] Byung ho Lee, Hee Soo Kim, "Improvement of interfacial adhesion for surface treated rice husk flour-filled polypropylene bio-composites", *Mokchae Konghak*, 38-45 (2006)
- [49] S. Mishra, M. Misra, S. S Tripathy, "Potentiality of pineapple leaf fiber as reinforcement in PALF-Polyestr composites-surface modification and mechanical properties", *J. Reinf. Comp*, 321-334 (2001)
- [50] L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Angew Makromol. Chem* (1999)
- [51] Jun Tae Kang and Seong Hun Kim, "Improvement in the mechaical properties of polylactide and bamboo fiber biocomposites by fiber surface modification", *Macromolecular Research*, 789-796 (2011)
- [52] Pyung-Gee Kim, Jung-Hoon Jang, Joung-Man Park, "Interfacial Evaluation of Surface Treated Jute Fiber/Polypropylene Composites Before and After Hydration Using Micromechanical Test", *Journal of Adhesion and Interface*, (2007)
- [53] Yanjun Xie, Callum A.S. Hill, Zefang Xiao, Holger Militz, Carsten Mai, "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 806-819 (2010)
- [54] A.S. Vlasov, A.I. Zaharov, O.A. Sarkisyan, N.A. Lukashev, *Ogneupory* 10 (1991) 15.
- [55] L.A. Lyubchev, I.G. Markovska, in: *Proceedings of the International Symposium "Ecology 93"*, 9 - 11 September 1993, Bourgas, Bulgaria, p. 32.
- [56] M. M. Thwe and K. Liao, *Composite. Part A*, 33 (2002) 43.
- [57] H. G. Karian, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites* 1999, p. 1.
- [58] Gauthier R.,C.Joly, A.C.Coupas, etc. Interfaces in polyefin/cellulosic fiber composites: chemical coupling,morphology, correlation with adhesion and aging in moisture. *Polymer Composites* 19: 287~300 (1998)
- [59] Tripathy S.S, L.D.Landro, etc. Mechanical properties of jute filxers and interface strength with an epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* 1585~1596 (2000)
- [60] Bledzki A. K.and J. Gassan. Composites reinforced with cellose based fibers. *Progress in Polymer Science* 24: 221~274 (1999)

- [61] Shabina Yeasmin, CH Kim Kim, etc. Influence of different NaOH pretreatment concentrations on saccharification and fermentation for bioethanol production from rice straw and rice husk.
- [62] Fan, L.T., Y.H. Lee and M.M. Gharpuay, 1982. The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. *AdvBiochemEng*, 23:157-187.
- [63] Dadam, K.L., Forrest, L.H. and Jacobson, W.A. (2000) Pretreatment studies on wheat straw and rice straw. *Biomass and Bioenergy*, 18: 369-389.
- [64] H. J. Kim and Y. G. Eom, *Mokchae Konghak*, 29 (2001) 67
- [65] X. Colom, F. Carrasco, P. Pages and J. Canavate, *Comp. Sci. Tech.*, 63 (2003) 161.
- [66] E. Inoue, M. Tsuchiya, K. Ishimaru and T. Kojima, *J. Therm. Anal. Cal.*, 70 (2002) 747.
- [67] Mohanty, A. K., M. A. Misra, and L. T. Drzal. Surface modification of natural fibers and performance of the resulting biocomposite: An overview, *Composite Interfaces* 8(5): 313 ~343 2001.
- [68] Vera A.A and A. Vazquez. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. *Composites Part A*.(2006)
- [69] Fan. L. T ., Y. H. Lee. etc. The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. *AdvBiochem Eng*, 23: 157~187 (1982)
- [70] Hormeyer, H. F, W. etc Hydrothermolysis of birchwood as pretreatment for enzymatic saccharification. *Holzforschung*, 42: 96~98 (1988)
- [71] McGinnis, G.D., W.W.Wilson, etc. Conversion of biomass into chemicals with high-temperature wet oxidation. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 22: 633~639 (1983)
- [72] Khalil H. P. S. A, H. Ismail, etc. The effect of acylation on interfacial shear strength plant fibres and various matrices. *European Polymer Journal* 37: 1037~1045 (2000)
- [73] Cao Y., S. Shibata etc. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatment. *Composites part A : Applied Science and Manufacturing*. 423~429(2006)
- [74] A. K. Mohanty and M. Misra, *Polym-Plast. Technol. Eng.* 34(5) (1995) 729.
- [75] A. K. Bledzki, S. Reihmane and J. Gassan, *J. Appl. Polym. Sci.* 59 (1996) 1329.
- [76] A. K. Mohanty, M. A. Khan and G. Hinrichsen, *Composites Part A*, in press.
- [77] E. T N. Bisanda and M. P. Ansell, *Compos. Sci. Technol.* 41 (1991) 165.
- [78] J. Simon, H. Muller, R. Koch and V. Muller, *polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 107
- [79] S. Mishra, M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak and A. K. Mohanty, *J. Reinf. Plast. Compos.* 2000 (Accepted July 2000).
- [80] L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Angew Makromol. Chem.* 272, 108 (1999).
- [81] R. M. Rowell, Property enhancement of wood composites, in: *Composite Applications. The Role of Matrix, Fiber and interface*, Ch. 4. VCH Publishers, New York (1992).
- [82] D. S. Varma, M. Varma and I. K. Varma, *Text, Res., Inst.* 54, 349 (1984).
- [83] S. Sreenivasan, Iyer. P. Bahama and K. R. Iyer Krishnan, *J. Mat. Sci.* 31, 721 (1996).
- [84] H. S. S. Sharma, T. W., Fraser, D. McCall and G. Lyons, *J. Textile Inst.* 86, 539 (1995)
- [86] X. Yuan, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya, *Compos., Part A* 2004, 35, 1363.

- [87] P. V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C. K. S. Pillai, V. S. Prasad, G. Groeninckx, M. Sarkissova, *Compos., Part A* 2003, 34, 253.
- [88] S. C. J. Loo, C. P. Ooi, Y. C. F. Boey, *Biomaterials* 2005, 26, 3809.
- [89] H. S. Kim, S. M. Kim, H. J. kim Enhanced Interfacial Adhesion of Bioflour Filled Poly(propylene) Biocomposites by Electron-Beam Irradiation.



## 주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.