

Poly-lactic acid와 목분으로 제조한 composites의 강도 및 치수안정성에 첨가제로 사용된 편백나무 수피 및 피마자왁스의 영향

양 인* · 이경언* · 최시연* · 이영규** · 권오경** · 최원실** · 최준원*** · 오세창****,†

*서울대학교 그린바이오과학기술연구원
25354 강원도 평창군 대화면 평창대로 1447
**서울대학교 농생명과학공동기기원
08826 서울특별시 관악구 관악로 1
***서울대학교 국제농업기술대학원
25354 강원도 평창군 대화면 평창대로 1447
****대구대학교 산림자원학과
38453 경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201

(2024년 12월 11일 접수, 2025년 3월 7일 수정본 접수, 2025년 3월 24일 채택)

Effect of Cypress Wood Bark and Hydrogenated Castor Oil Used as an Additive on the Strengths and Dimensional Stability of Bio-composites Fabricated with Poly-lactic Acid and Wood Powder

In Yang*, Kyung Uhn Lee*, Siyeun Choi*, Young-kyu Lee**, Ohkyung Kwon**, Wonsil Choi**, Joon weon Choi*** and Sei Chang Oh****,†

*Institutes of Green Bio Science & Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do, 25354, Korea
**National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea
***Graduate College of International Agricultural Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do, 25354, Korea
****Department of Forest Resources, Daegu University, Gyeongsangbuk-do, 38453, Korea
(Received 11 December 2024; Received in revised form 7 March 2025; Accepted 24 March 2025)

요 약

본 연구는 poly-lactic acid(이하 PLA)와 목분을 이용한 bio-composites 제조에 있어 첨가제로 사용된 편백나무 수피(CYP-B)와 피마자왁스(HCO)가 강도 및 치수안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수행하였다. 충전제로 radiata pine 목분(RDP)을 사용하여 제조한 composites의 인장강도는 CYP-B의 영향을 받지 않았다. 반면 활엽수 잡목 목분(MIX)에 CYP-B를 composites의 전체 중량 대비 2.5 wt% 첨가하여 제조한 시편의 인장강도는 증가하였으나, 5 wt%의 CYP-B를 첨가하여 제조한 시편에서는 감소하여 첨가제없이 제조한 시편과 차이가 없었다. 충격강도는 무첨가제로 제조한 시편과 비교하여 100 mesh 표준망체를 통과한 RDP(< 0.150 mm) 및 60 mesh 표준망체 통과 HCO(< 0.250 mm)로 제조한 시편에서 높았으며, 첨가량의 증가에 따른 영향은 없었다. PLA와 RDP에 CYP-B를 첨가제로 사용하여 제조한 시편을 70 °C 온수 및 80 °C oven에 노출한 이후 측정된 중량증가율은 첨가제없이 제조한 시편과 차이가 없었으며, PLA/MIX에서는 첨가제의 적용 및 첨가량 증가에 따른 영향도 없었다. 온수 및 고온에 노출시킨 PLA/RDP의 부피팽윤율은 무첨가제 시편과 비교하여 CYP-B를 첨가제로 사용한 시편에서 차이가 없었으나, 적은 입도의 HCO 사용은 부정적인 영향을 미쳤다. PLA/MIX의 경우, 온수-침지 시편에서는 적은 입도의 CYP-B 그리고 고온-노출 시편에서는 CYP-B와 적은 입도의 HCO를 적용한 시편에서 무첨가제로 제조한 시편과 비교하여 부피팽윤율이 낮았다. PLA에 목분의 혼합은 composites의 열안정성에 부정적인 영향을 미치나, HCO의 적용으로 기존 목재-플라스틱 복합체에서 물성 개선을 위하여 사용되는 화석연료-기반 첨가제보다 열안정성을 크게 개선시키는 것으로 조사되었다. 결과를 종합하면, PLA에 목분의 혼합으로 인하여 저하된 충격강도의 증가를 위하여 첨가제의 사용이 필요하며, PLA/RDP에 첨가제로 큰 입도의 CYP-B 또는 적은 입도의 HCO 사용이 최적의 composites 제조 조건으로 생각한다. 이렇게 제조한 composites가 국립산림과학원에서 고시한 목재-플라스틱 복합체의 충격강도(>3.0 KJ/m²) 및 수분흡수율(<8.0%) 기준을 만족하여 다양한 용도의 생분해성 플라스틱 소재로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: osc@daegu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract – This study was conducted to investigate the effect of CYP-B and HCO used as an additive on the mechanical strength and dimensional stability of bio-composites fabricated with PLA and wood powder. Tensile strength of the PLA-based composites fabricated with RDP (PLA/RDP), which was used as a filler, was not affected by the addition of CYP-B. On the other hand, tensile strength of the PLA-based composites made with MIX (PLA/MIX) increased with the addition of 2.5 wt% CYP-B based on the total weight of the composites. When the content of the CYP-B increased to 5 wt%, the tensile strength did not differ from one of the PLA/MIX fabricated without any additives. Impact strengths of the PLA/RDP made with the RDP of < 0.150 mm and the HCO of < 0.250 mm were higher than those without any additives, but the increases of the RDP and HCO contents did not have an effect on the impact strength. No significant differences between the water absorption rate (WAR) of the PLA/RDP added with CYP-B as an additive (PLA/RDP/CYP-B) and PLA/RDP were found after immersed in 70 °C water for 2h and exposed in 80 °C over for 48h. The WAR of PLA/MIX was not influenced by the application and content of the additives. The total volumetric swelling rate (TVS) of the hot water-immersed and high temperature-exposed PLA/RDP was not affected by the addition of CYP-B, but showed a negative effect in the TVS of the PLA/RDP made with the HCO of < 0.250 mm. For PLA/MIX, TVSs of the hot water-immersed specimens made with the CYP-B of < 0.150 mm as well as the high temperature-exposed specimens made with the CYP-B and the HCO of < 0.250 mm were lower than those of the specimens fabricated without any additives. The addition of wood powder in PLA had a negative effect on the thermal stability of the composites, but the stability was increased with the application of HCO as a additive compared to that of petroleum-based additives used in conventional wood-plastic composites for the improvement of various properties. In conclusion, the application of additives in the fabrication of PLA-wood-based composites is required to compensate the impact strength decreased with the use of wood powder. It is determined that the applications of CYP-B of > 0.150 mm and HCO of < 0.250 mm in the mixture of PLA and RDP is an optimal condition. The composites fabricated with the conditions satisfied the minimum requirements of impact strength (>3.0 KJ/m²) and water absorption rate (<8.0%) designated by the National Institute of Forest Science. It is thought that the composites have a potential as a raw material for the production of bio-degradable plastics.

Key words: Bio-composites, Poly(lactic acid), Wood flour, Additive, Strengths, Dimensional stability

1. 서 론

화석연료-기반 플라스틱은 다양한 기능과 저렴한 가격으로 오랜 기간 인류 생활과 산업의 발전에 크게 기여하였으나, 폐기 처리에 있어 심각한 환경오염을 발생시킨다. 예를 들면, 매립에 의한 환경 호르몬의 침출, 분해 단계에서 미세플라스틱의 발생, 소각시 인체 유해 물질인 다이옥신, 휘발성 유기화합물과 이산화탄소와 같은 온실가스 배출 등이 대표적인 사례이다[1]. 이와 같은 문제점 해결을 위하여 선진국을 중심으로 플라스틱 사용과 관련한 여러 환경규제의 강화와 함께 인체에 무해하고, 재활용이 용이한 바이오 플라스틱을 기존 플라스틱의 대체 소재로 활용하는 방안을 활발히 모색하고 있다[2]. 바이오 플라스틱은 바이오매스를 원료로 제조하여 미생물에 의하여 단기간에 물, 이산화탄소, 메탄가스 등으로 완전히 분해되는 소재로서 화석연료-기반 플라스틱에 의하여 발생하는 환경오염 문제를 간단히 해결할 수 있다.

바이오 플라스틱 제조를 위한 원료로 주로 사용되고 있는 폴리젓산(poly-lactic acid, 이하 PLA)은 옥수수나 사탕수수과 같은 농작물에 함유된 젓산의 발효를 통하여 생산되는 bio-polymer로서 친환경적이며, 인체에 무해하다. 그러나 PLA는 강한 취성과 낮은 내열성으로 인하여 플라스틱 대체 제품 생산용 원료로서 제한적으로 적용되고 있다[3,4]. 또한 1 kg의 PLA의 생산 과정에서 1.3 kg의 CO₂가 배출되는 문제점도 있다[5]. 따라서 물질 개선 및 CO₂ 배출량 문제 해결을 위한 방안으로 충전제를 첨가하여 composites를 제조하는 연구가 많은 연구자에 의하여 수행되었다. 특히 충전제로 목분을 사용할 경우, composites의 밀도 및 생산비용을 낮추고, 형태학적 특성으로 인하여 강도 및 강성을 향상시키며, 생분해되는 장점을 가지게 된다[6,7]. 이와 관련하여 너도밤나무[8], 사시나무[9], 포플러[10] 등과 같은 셀룰로오스 및 리그닌을 포함한 목분을 충전제로 PLA에 혼합하여 bio-composites를 제조하는 연구가 수행되었다. 그러나 대부분의 composites에서 목분의 첨가 또는 혼합량

의 증가와 함께 수분 흡착율이 증가하고, 충격강도가 저하되었는데 이는 충전제로 사용된 목분의 화학적 조성과 낮은 중형비에서 기인한 결과이다[11-13]. 이에 대한 해결 방안으로 목분보다 높은 내수성과 중형비를 가진 수피를 충전제로 활용하는 방안이 제기되었다.

수피는 목재 및 목가공품 생산에 있어 필연적으로 발생하는 부산물로서 목재-플라스틱 복합재(wood-plastic composites, 이하 WPC) 제조에 있어 충전제로 활용한 연구가 수행되었다[13-15]. 전반적으로 수피와 함께 제조한 WPC의 강도는 목분으로 제조한 WPC와 비교하여 낮았으나, 수분 흡착과 관련된 물성이 개선되었으며, 수피 첨가량의 증가와 함께 부피 팽윤율 및 수분 흡수율이 감소되었다고 발표하였다[16,17]. 따라서 WPC 제조에 있어 수분흡수율 개선을 위하여 목분과 함께 수피를 첨가하는 방안이 필요할 것으로 생각한다. 한편 수피 중에 편백나무 수피는 섬유질로 구성되어 있어 타 수종 수피와 비교하여 높은 중형비를 보유한 관계로 WPC 제조에 충전제로 적용할 경우 강도 향상에 기여할 것으로 예상된다[18]. 그러나 편백나무 수피는 높은 함유율(하계: 60%; 건조한 동계: 30~40%), 회분 및 추출물 함량(2% 이상)으로 현재 제한적으로 연료로 사용되고 있다[19]. 따라서 편백나무 수피를 포함하여 국내에서 대부분 폐기처리되고 있는 수피에 대한 적절한 활용을 통하여 부가가치를 창출하는 방안의 모색이 필요하다.

Bio-composites 제조에 있어 충전제로 사용되는 목분의 첨가량 증가는 수분 흡착량을 증가시키며, 이로 인하여 목분 첨가량의 제한이 필요하다[11-13]. 한편 composites 제조시 내수성 및 치수안정성 개선을 위하여 사용되고 있는 첨가제는 대부분 화석연료를 기반으로 제조되고 있어 기후변화, 지구온난화, 환경오염 및 인체 유해성 등의 문제를 유발할 수 있다. 따라서 수분 흡착에 따른 중량 및 치수 증가의 최소화와 함께 천연물-기반 첨가제의 적용이 요구되며, 이에 대한 경제성 확보를 통하여 적용 범위의 확대가 필요할 것으로 생각한다. 첨가제로 사용이 가능한 천연물 가운데 유채유, 대두유, 아마유, 피마자유, 해바라기씨유, 홍화씨유 등과 같은 식물성 오일

및 레진, 식물성 또는 동물성 왁스 등과 같은 소수성 물질을 첨가제로 활용하는 방안이 가능하다[20-25]. 예를 들면, *aleppo pine*(*Pinus halepensis* M.)의 잎과 수피에서 추출한 천연왁스가 소나무 및 너도밤나무에 소수성 성질을 제공함에 따라 발수제 조제에 있어 paraffin wax의 50%를 대체할 수 있다고 보고하였다[26]. 또한 목재에 왁스 주입이 치수 안정화 외에 주입량, 수종, 왁스의 종류 및 특성에 따라 강도, 경도, 휨강도, 충격강도 등을 향상시킨다고 보고하였다[27-29]. 이와 같이 왁스 처리에 따른 물성 향상은 목재 내에서 주요 성분과 왁스 간의 화학적 반응이 아닌 밀도 증가, 함수율 감소, 연성의 왁스 주입에서 기인한 결과이다[30]. 따라서 다양한 식물성 오일 및 왁스와 같은 지방산을 WPC 제조에 첨가제로 적용한 후, 강도 및 수분 흡수율 등과 같은 물성에 미치는 영향을 조사하는 연구가 요구된다.

따라서 본 연구는 PLA에 충전제로 사용된 침엽수 및 활엽수 목분의 사용량, 입도 그리고 목분의 사용에 따른 물성 저하의 최소화를 위한 첨가제의 종류, 첨가량, 입도가 composites의 강도, 수분흡수율, 부피팽윤율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수행하였다. 이를 위하여 편백나무 수피분과 지방산으로 다양한 산업분야에 널리 사용되고 있는 피마자유의 수소화반응을 통하여 제조한 피마자왁스(hydrogenated castor oil, 이하 HCO)를 첨가제로 적용하였다. 이렇게 제조한 bio-composites의 물성 측정치를 토대로 PLA와 목분에 첨가제로 편백나무 수피 또는 그리고 HCO의 적용 가능성 및 최적 제조 조건을 제시할 예정이다.

2. 재료 및 방법

2-1. 공시재료

Composites 제조를 위한 주원료로 TotalEnergies Corbion(Gorinchem, The Netherlands)에서 생산한 사출용 poly lactic acid(이하 PLA)를 사용하였다. 이 PLA는 펠릿 형상으로 용융온도와 밀도는 각각 150~230 °C와 1.2~1.3 g/cm³이었으며, 함수율은 0%로 측정되었다. 충전제로 (주)한솔홈데코에서 공급받은 라디에타과인(*Pinus radiata*, 이하 RDP)과 활엽수 잡목(이하 MIX) 목분을 이용하였으며, RDP와 MIX 입도 분포는 Fig. 1과 같다.

목분과 함께 첨가제로 섬유질의 편백나무 수피(*Chamaecyparis obtusa*, E., cypress bark, 이하 CYP-B)를 사용하였다. CYP-B는 편백나무의 제재 과정에서 발생하는 부산물로 (주) 행복홈우드테크(전남 무안)에서 확보한 후, 1주일 이상 기건하였다. 이를 전정 가위로 1 cm 길이로 절단한 후, 분쇄기(Fritsch Pulverisette 19, Idar-Oberstein, Germany)로 파쇄하였다. 이 파쇄분을 20 mesh(< 0.85 mm) 표준망체로 선별한 후, 첨가제로 사용하였다. 한편 composites의 내수성 향상을 위하여 피마자유의 수소화반응을 통하여 제조한 플레이크 형태의 hydrogenated castor oil(이하 HCO)를 Hebei Guanlang Biotechnology Co. Ltd. (Shijiazhuang, People's Republic of China)에서 구매하였으며, 이를 CYP-B와 동일하게 분쇄 및 선별한 것을 첨가제로 사용하였다. 상기 과정을 통하여 준비된 CYP-B와 HCO의 입도 분포는 Fig. 1과 같으며, 분쇄 및 선별 과정을 통하여 얻을 수 있는 입도 분포의 경제성을 고려하여 composites 제조에 첨가제로 사용될 CYP-B 및 HCO의 입도를 결정하였다(Table 1). 한편 HCO의 대조구로서 삼전순약공업(주)에서 생산한 maleic anhydride(98%, 이하 MAA)를 사용하였다.

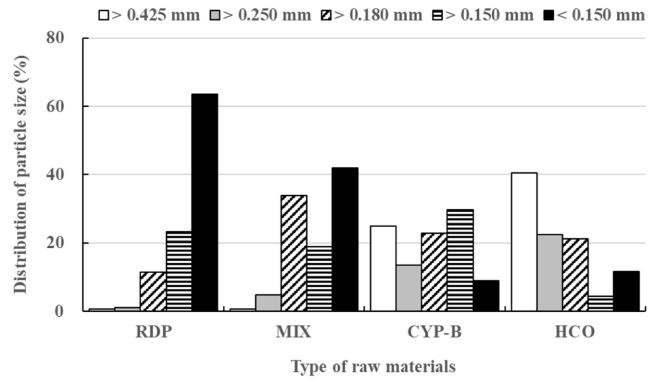


Fig. 1. Particle distribution of raw materials used for the fabrication of bio-composites (RDP: radiata pine powder; MIX: hardwood scrub powder; CYP-B: cypress bark powder; HCO: hydrogenated castor oil powder).

2-2. 원료의 형상 관찰

Composites 제조에 사용된 원료의 형상이 강도 및 치수안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 원료별 현미경 관찰을 수행하였다. 각 원료를 직경 10 cm의 투명한 배양접시(Petri dish)에 겹치지 않도록 최대한 단층으로 분산시키며 배치하였다. 이 배양접시를 실체 현미경(Zeiss SteREO V12, Oberkochen, Germany)의 재물대에 올린 후, Achromat S 1.5x 렌즈를 이용하여 검경하면서 사진을 획득하였다. 이때 원료의 형상을 명확하게 확인하기 위하여 암시야(dark field) 기법을 적용하였다.

2-3. Composites 제조

원료 내에 포함된 수분이 제조된 composites 물성에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 RDP, MIX, CYP-B를 105 °C 오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 지퍼백에 밀봉하여 보관하였다. 시편 제조에 앞서 건조된 원료를 정해진 혼합비율에 따라 알루미늄 weighing dish에 담은 후, 진공오븐(DH.WOV03030, Daihan Scientific, Co. Ltd., Wonju, South Korea)에서 50 °C 그리고 50 mmHg로 30분간 감압하면서 재건조하였다. 이렇게 준비된 시료는 composite 제조용 설비에 투입되기 전까지 작은 지퍼백에 밀봉하여 보관하였다.

본 연구에서 시편 제조를 위하여 적용된 각 원료별 혼합비율은 Table 1과 같다. 정해진 비율의 각 원료를 압출기/사출기(Haake, MiniLab 2 Micropounder/Minijet Pro, ThermoFisher Scientific, Waltham, USA)의 호퍼(hopper)를 통하여 공급하였다. Composites 제조시 온도는 일반적으로 원료의 용융온도에 의하여 결정되는데 본 연구에서 주원료로 사용된 PLA의 용융온도가 173~178 °C인 관계로 배럴(barrel) 온도를 178 °C로 설정하였다. 이 과정을 통하여 생성된 고점도의 혼합물을 사출 몰드에 주입한 후, ASTM D638-14에 의거하여 dogbone 형태의 인장강도 측정용 소시편을 제조하였다[31]. 충격강도 측정용 시편은 ASTM D790-17에 의거하여 길이 80 mm, 폭 10 mm, 두께 4 mm를 가진 시편을 제조하였다[32]. 사출시 온도도 용융시에 적용한 혼합 온도 조건과 동일한 175 °C로 조절하였다.

2-4. 기계적 특성 분석

Composites의 기계적 특성 조사를 위하여 인장강도와 충격강도를

Table 1. Basic ratio of each raw material used for the fabrication of composites in this study (unit: wt%)

Specimen	PLA (wt%)	Wood powder (wt%)		CYP-B-1 & 2 (wt%)	HCO-1 & 2 (wt%)	MAA (wt%)
		RDP-1 & 2	MIX-1 & 2			
1	100	-	-	-	-	-
2	85	15	-	-	-	-
3	85	-	15	-	-	-
4	70	30	-	-	-	-
5	70	-	30	-	-	-
6	67.5	30	-	2.5	-	-
7	67.5	-	30	2.5	-	-
8	65	30	-	5	-	-
9	65	-	30	5	-	-
10	67.5	30	-	-	2.5	-
11	67.5	-	30	-	2.5	-
12	65	30	-	-	5	-
13	65	-	30	-	5	-
14	67.5	30	-	-	-	2.5
15	67.5	-	30	-	-	2.5
16	65	30	-	-	-	5
17	65	-	30	-	-	5

*PLA: poly-lactic acid; RDP: radiata pine, 0.150 mm < RDP-1 < 0.250 mm; RDP-2 < 0.150 mm; MIX: hardwood scrub, 0.150 mm < MIX-1 < 0.250 mm; MIX-2 < 0.150 mm; CYP-B: cypress bark, 0.150 mm < CYP-B-1 < 0.250 mm; CYP-B-2 < 0.150 mm; HCO: hydrogenated castor oil, 0.250 mm < HCO-1 < 0.425 mm; HCO-2 < 0.250 mm; MAA: maleic anhydride (< 0.850 mm).

측정하였다. 인장강도는 시편의 그림간 거리를 115 mm, gage length를 50 mm, crosshead speed를 50 mm/min으로 조절하여 30 kN의 load cell을 사용하여 만능시험기(universal testing machine: UTM, Instron 4467)로 측정하였다.

충격강도 측정을 위한 시편의 크기는 길이 63.5 mm, 너비 10.2 mm, 그리고 두께 3.2 mm로 시편 중앙에 2.4 mm 깊이의 ‘V’ 노치를 노치커터(notch cutter)로 준비하였다. 이를 ASTM D 256에 따라 pendulum 형태의 아이조드(Izod) 타입 충격시험기(Tinius Olsen, Model 892)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 각 시편의 인장강도와 충격강도는 3개 시편의 평균값과 오차에서 구하였다.

2-5. 치수안정성

Composite 시편을 80 °C 오븐에서 24시간 이상 건조한 후, 데시케이터 내에서 충분히 방랭하였다. 이 시편의 중량, 두께, 폭, 길이를 측정 후, 70 °C 온수에 2시간 침지하였다. 침지가 완료된 시편의 표면에 존재하는 수분을 페이퍼 타월로 제거한 후, 중량, 두께, 폭, 길이를 재측정하였다. 이 외에 80 °C 오븐에 48시간 보관한 시편의 치수를 측정하였다. 이를 통하여 composite의 중량증가율(weight gain, 이하 WEG)과 부피팽윤율(total volumetric swelling rate, 이하 TVS)을 구하여 제조 조건별 치수안정성을 비교 및 분석하였다.

2-6. 열적 특성의 분석

Composites 제조에 사용된 원료와 composite의 열안정성을 DTA/TGA 동시분석기(Simultaneous DTA/TGA analyzer, SDT 650, TA Instruments, New Castle, USA)로 조사하였다. 분석 조건은 purge gas로 N₂를 공급한 상태에서 승온 온도를 10 °C/min 유지하면서 상온에서 최대 500 °C까지 온도차(DTA)와 열흐름 차이를 측정하였다. 이를 이용하여 흡/발열, 열용량의 변화에 의한 전이점, 온도 상승에 따른 중량변화량(TGA)를 측정하여 열안정성을 분석하였다.

2-7. Composites의 성분 분석

Fourier transform infrared spectroscopy(이하 FT-IR)는 극소량의 분석 시료를 이용하여 분자구조의 미세한 차이를 식별할 수 있는 장점이 있고, 시료의 상과 상관없이 측정이 가능한 관계로 composite를 구성하는 성분 분석에 사용하였다. 먼저 composites 시편과 이를 제조하기 위하여 사용된 원료를 FT-IR(IFS 66V/S, Bruker Optik GmbH, Leipzig, Germany)로 분석하였으며, 분석 조건은 해상도는 0.07 cm⁻¹, 파장범위(파상수)는 4,000~400 cm⁻¹로 조절하여 측정하였다.

2-8. 실험설계 및 통계 분석

본 연구에서 조사된 실험 인자는 충전제인 목분(RDP, MIX)의 사용량과 입도 외에 첨가제의 종류(CYP-B, HCO), 입도, 첨가량(2.5 wt%, 5 wt%)이 포함되었으며, 각 인자가 인장강도, 충격강도, 치수안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 따라서 2 × 2 × 2 다원변량 분석법(factorial design)에 따라 실험을 설계하여 데이터를 분석하였다. 상기 인자의 영향은 Minitab 프로그램(Minitab LLC, Anyang, South Korea)의 ANOVA 명령어를 이용하여 95% 신뢰 범위에서 분산분석을 수행하였다. 통계학적으로 p<0.05 수준에서 유의성이 있다고 분석된 결과에 대하여 Fisher's LSD(least significant different: 최소유의차) 검정을 위한 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의하여 각 평균값 간의 차이에 대한 유의성을 추가로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 인장강도

Fig. 2는 본 연구에서 제조한 bio-composites 시편의 인장강도를 측정된 결과이다. Poly-lactic acid(이하 PLA)에 RDP 또는 MIX를 혼합하여 제조한 composites의 인장강도는 감소하였다(RDP:

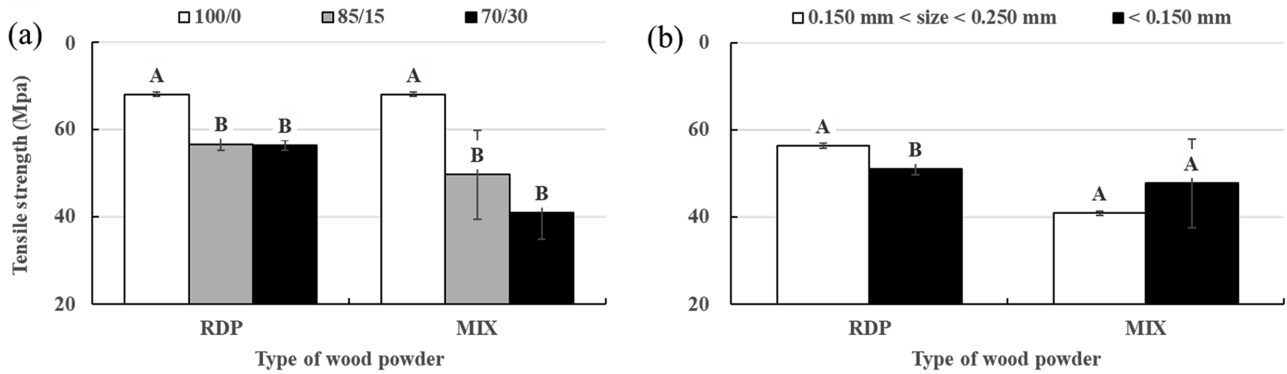


Fig. 2. Effect of (a) weight ratio of poly-lactic acid (PLA) to wood powder and (b) size of the powder on the tensile strength of bio-composites fabricated with PLA and radiata pine (RDP) or hardwood scrub (MIX) powder. Different capital letters over columns indicate significant difference at $p=0.05$ (least significance difference test).

$p < 0.01$; MIX: $p = 0.02$). 이는 composites 내에서 친수성의 목분과 소수성의 PLA 간 계면 결합력의 저하에서 기인한 결과이다[33]. 한편 composites 제조에 있어 RDP 또는 MIX 함량을 15 wt%에서 30 wt%로 증가시켰을 때, 인장강도는 차이가 없었다(RDP: $p = 0.77$; MIX: $p = 0.23$). 이 결과를 토대로 전체 composites 중량 대비 목분의 함량을 30 wt%로 고정된 상태에서 PLA에 CYP-B 또는 HCO의 적

용이 composites의 인장강도를 포함하여 다양한 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

목분 크기가 인장강도에 미치는 영향을 분석한 결과, 0.150 mm < RDP < 0.250 mm의 RDP(이하 RDP-1)보다 < 0.150 mm의 RDP(이하 RDP-2)로 제조한 composite에서 낮았다($p = 0.04$). 이는 100~120 mesh(0.150~0.125 mm) 목분으로 제조한 composites의 인장강도가

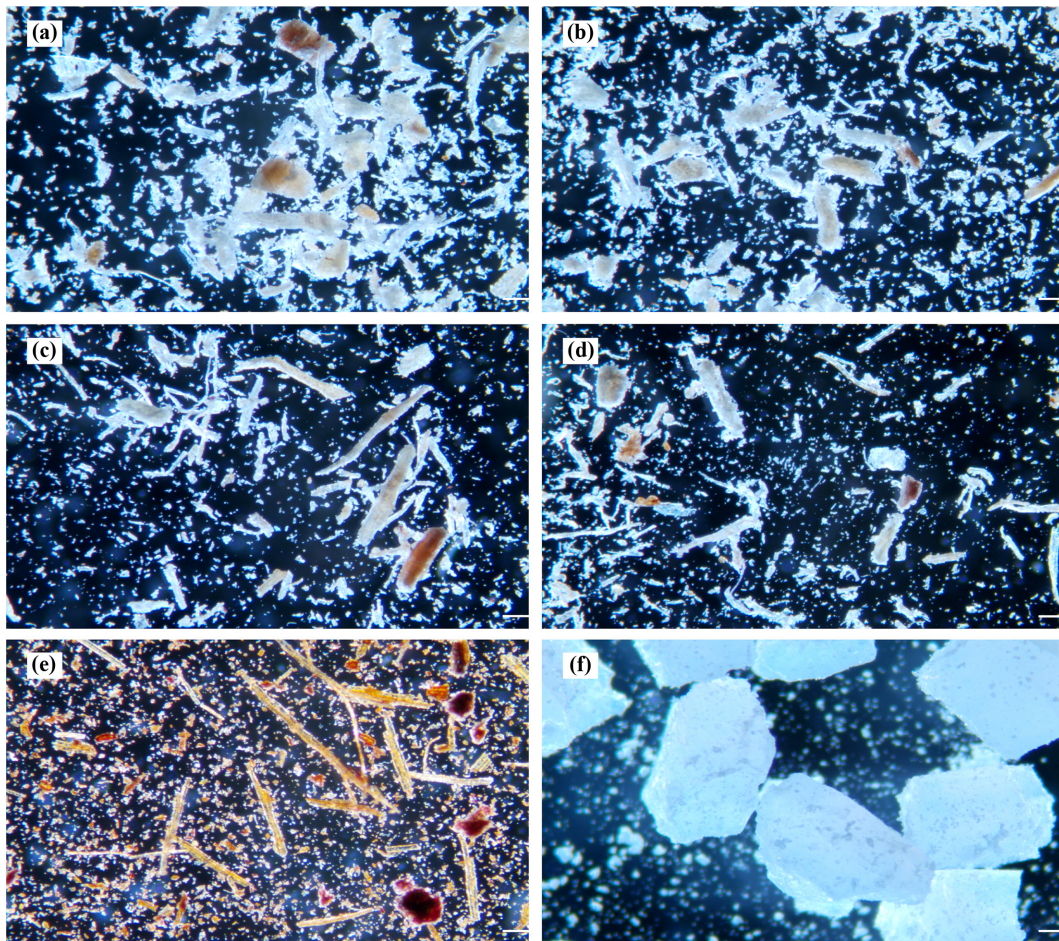


Fig. 3. Images of (a) 0.150 mm < radiata pine (RDP-1) < 0.250 mm, (b) 0.150 mm > radiata pine (RDP-2), (c) 0.150 mm < hardwood scrub (MIX-1) < 0.250 mm, (d) 0.150 mm > hardwood scrub (MIX-2), (e) 0.150 mm < cypress bark (CYP-B-1) < 0.250 mm and (f) 0.250 mm < hydrogenated castor oil (HCO-1) < 0.425 mm used in the fabrication of bio-composites (white scale bar = 1 mm).

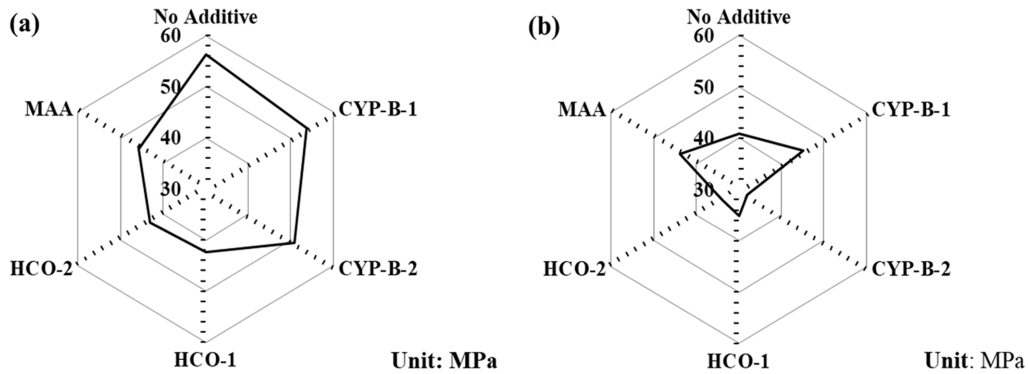


Fig. 4. Effect of the type (CYP-B: cypress bark; HCO: hydrogenated castor oil; MAA: maleic anhydride) and size (0.150 mm < CYP-B-1 < 0.250 mm; CYP-B-2 < 0.150 mm; 0.250 mm < HCO-1 < 0.425 mm; HCO-2 < 0.250 mm) of the additives on the tensile strength of bio-composites fabricated with poly-lactic acid of 65 wt% and (a) 30 wt% radiata pine or (b) hardwood scrub powder. Different capital letters in columns indicate significant difference at p = 0.05 (least significance difference test).

30~40 mesh(0.600~0.425 mm)와 70~80 mesh(0.212~0.180 mm) 목분으로 제조한 composites보다 낮았다는 Golmakani et al.(2021)의 결과와 동일하였다[34]. 그러나 MIX로 제조한 composites의 인장강도는 목분 크기의 영향을 받지 않았다(p=0.13). 이는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 입도 차이에 따른 MIX 형상에 차이가 크지 않아 나타난 결과라 판단된다[35].

PLA(65 wt%)와 목분(30 wt%)에 5 wt%의 CYP-B 또는 HCO를 적용하여 제조한 composites의 인장강도를 측정 한 결과는 Fig. 4와 같다. PLA와 RDP(이하 PLA/RDP)만으로 제조한 시편의 인장강도는 CYP-B 또는 HCO와 함께 제조한 PLA/RDP보다 높았으며, 다음으로 CYP-B-1, CYP-B-2, MAA, HCO-2, HCO-1 순이었다. CYP-B-1 또는 CYP-B-2와 함께 제조한 PLA/RDP의 인장강도는 대조구로 사용된 MAA보다 높았는데 이는 CYP-B에 다량 존재하는 리그닌(48.2±1.3%)과 추출물(4.9±0.1%) 등과 같은 성분이 접착제 역할을 담당하며 목재와 PLA 또는/그리고 목분 간의 결합력을 향상시켜 나타난 결과로 판단된다[36-38], 한편 작은 입도의 CYP-B(<0.150 mm, 이하 CYP-B-2)보다 입도가 큰 CYP-B(0.150~0.250 mm, 이하 CYP-B-1)로 제조한 PLA/RDP의 인장강도가 높았는데(p=0.01), 이는 CYP-B-1의 형상 차이에서 기인한 결과라 추정된다[39,40]. 즉 입도가 큰 CYP-B-1에 인장강도 향상에 긍정적인 영향을 미치는 중

횡비가 큰 섬유 형태의 인피섬유가 CYP-B-2보다 많아 나타난 결과라 판단된다(Fig. 3). 반면 HCO와 함께 제조한 PLA/RDP의 인장강도는 입도(HCO-1: 250~425 mm; HCO-2: <0.250 mm)와 상관 없이 PLA/RDP/MAA보다 낮았다. 한편 PLA와 MIX로 제조한 composites(이하 PLA/MIX)에서 첨가제의 적용은 인장강도에 영향을 미치지 않았으나, CYP-B-1 또는 MAA와 함께 제조한 composites의 인장강도가 CYP-B-2, HCO-1, HCO-2와 함께 제조한 composites 보다 높았다.

PLA에 목분을 혼합하여 제조한 composites에서 첨가제의 양과 인장강도 간의 관계를 분석한 결과, PLA/RDP에서 CYP-B 및 HCO의 첨가량을 2.5 wt%에서 5 wt%로 증가시켰을 때 차이가 없었으나, MAA의 경우 첨가량의 증가와 함께 감소하였다(Fig. 5). 반면 PLA/MIX에서 CYP-B-2를 제외하고 첨가제 양의 증가에 따른 인장강도의 차이는 없었다. 결과를 종합하면, PLA/RDP 및 PLA/MIX 제조에 있어 첨가제의 적용은 인장강도 향상에 영향을 미치지 않았으나, 폐기물인 관계로 PLA 또는 목분보다 저렴한 CYP-B-1을 5 wt% 적용하는 것이 PLA와 RDP만으로 제조한 시편의 인장강도와 차이가 없어 composites 제조를 위한 최적의 첨가제 및 첨가량 조건이라 사료된다.

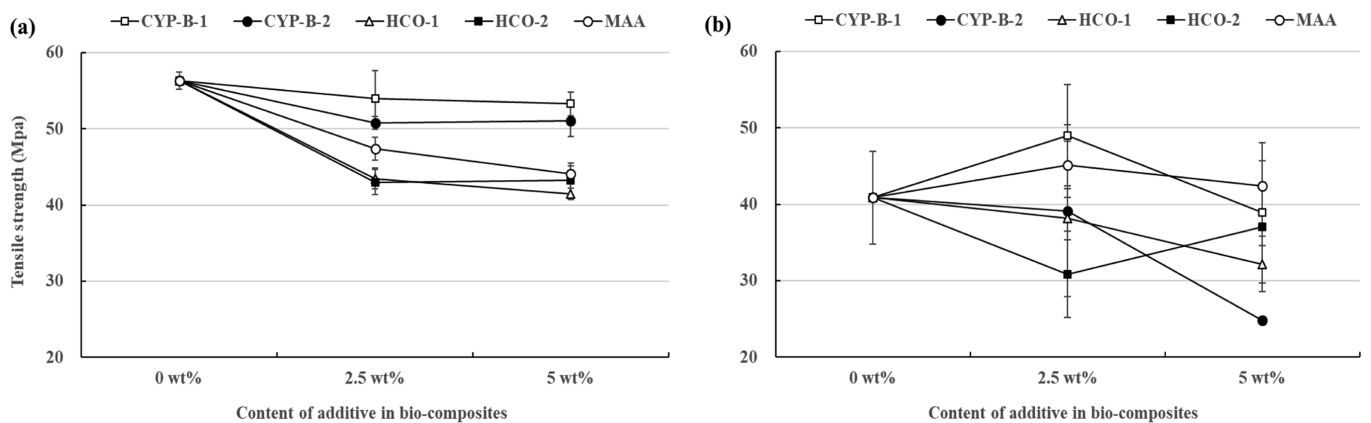


Fig. 5. Effect of additive content on the tensile strength of bio-composites fabricated with PLA and (a) radiata pine or (b) hardwood scrub powder.

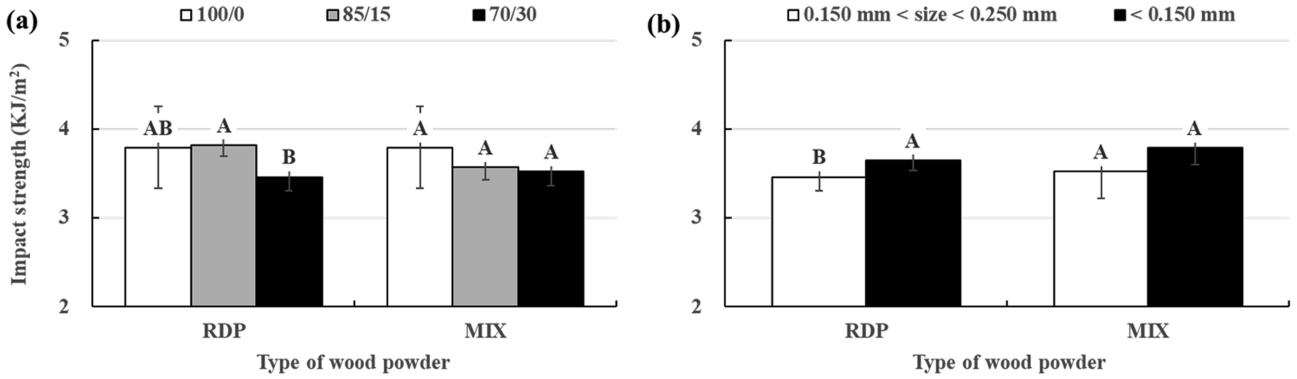


Fig. 6. Effect of (a) weight ratio of polylactic acid (PLA) to wood powder and (b) size of the wood powder on the impact strength of bio-composites fabricated with PLA and radiata pine (RDP) or hardwood scrub (MIX) powder. Different capital letters over columns indicate significant difference at $p=0.05$ (least significance difference test).

3-2. 충격강도

PLA에 RDP 또는 MIX의 혼합은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 composites의 충격강도에 영향을 미치지 않았다. 한편 PLA에 RDP 및 MIX 혼합량을 15 wt%에서 30 wt%까지 증가시켰을 때, PLA/RDP 및 PLA/MIX의 인장강도는 각각 감소 및 차이가 없었다 (RDP: $p>0.01$; MIX: $p=0.73$). PLA/RDP의 충격강도 감소는 RDP 함량의 증가와 함께 composites의 취성(brittleness)이 증가한 반면 PLA/MIX의 경우 활엽수인 MIX가 RDP보다 취성이 낮아 나타난 결과라 판단된다[4]. PLA/RDP의 충격강도는 큰 입도의 RDP-1보다 적은 입도의 RDP-2로 제조한 composites에서 높았는데 이는 RDP의 표면적 증가에 따른 PLA와 RDP 간의 계면 결합 증가에서 기인한 결과라 추정된다($p=0.04$). 이 결과로부터 PLA-기반 composites 제조에 있어 30 wt% 이상의 RDP를 충전제로 사용할 경우, PLA와 RDP 간의 계면 결합 향상을 위하여 입도가 작은 RDP의 적용이 필요한 것으로 조사되었다.

PLA에 RDP 또는 MIX를 혼합하여 제조한 composites의 충격강도에 첨가제가 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 7과 같다. 첨가제 없이 제조한 PLA/RDP와 CYP-B-1($p=0.66$), CYP-B-2($p=0.35$), HCO-1($p=0.18$)을 각각 첨가제로 적용하여 제조한 composites의 충격강도는 차이가 없었으나, HCO-2($p<0.01$)와 MAA($p<0.01$) 적용시 증가하였다. 특히 입도가 작은 HCO-2를 적용하여 제조한 PLA/RDP의

충격강도는 대조구로 제조한 PLA/RDP/MAA보다 높았다($p<0.01$). PLA/MIX에서도 HCO-2를 적용하여 제조한 composites의 충격강도가 가장 높았다. 이는 왁스인 HCO의 첨가와 함께 composites의 취성이 감소함에 따라 외부에서 가해지는 하중을 상쇄하여 충격강도가 향상된 것으로 사료된다[41]. 특히 HCO-2는 HCO-1과 비교하여 composites 내에서 균일하게 분산됨에 따라 충격강도가 높았던 것으로 추정된다.

Fig. 8은 PLA/RDP 및 PLA/MIX 제조에 있어 사용된 첨가제 양의 증가(2.5 wt%에서 5 wt%)가 충격강도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. MAA를 적용하여 제조한 PLA/RDP의 충격강도만 첨가량 증가와 함께 증가하였다. 이 결과는 PLA/RDP 및 PLA/MIX에서 충격강도가 CYP-B 및 HCO 첨가량의 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. 결과를 종합하면, PLA와 목분을 이용한 composites 제조시 충격강도 향상을 위하여 첨가제로 HCO-2가 가장 적합한 것으로 조사되었다.

3-3. 치수안정성

온수(70 °C)에 침지한 시편의 중량증가율(weight gain, 이하 WEG)을 composites 제조에 사용된 첨가제에 따라 비교한 결과는 Fig. 9와 같다. PLA/RDP의 WEG는 첨가제없이 제조한 composites와 비교하여 HCO와 함께 제조한 시편에서 높았는데 이는 왁스인

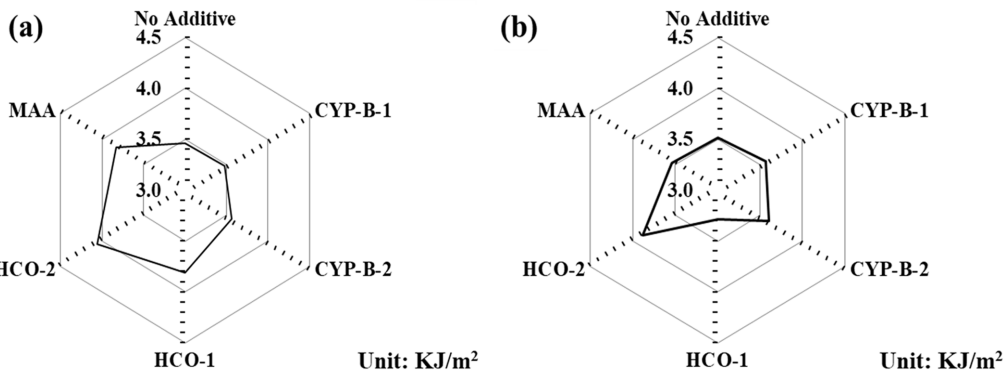


Fig. 7. Effect of the type (CYP-B: cypress bark; HCO: hydrogenated castor oil; MAA: maleic anhydride) and size (0.150 mm < CYP-B-1 < 0.250 mm; CYP-B-2 < 0.150 mm < HCO-1 < 0.425 mm; HCO-2 < 0.250 mm) of the additives on the impact strength of bio-composites fabricated with poly-lactic acid of 65 wt% and (a) 30 wt% radiata pine or (b) hardwood scrub powder. Different capital letters in columns indicate significant difference at $p=0.05$ (least significance difference test).

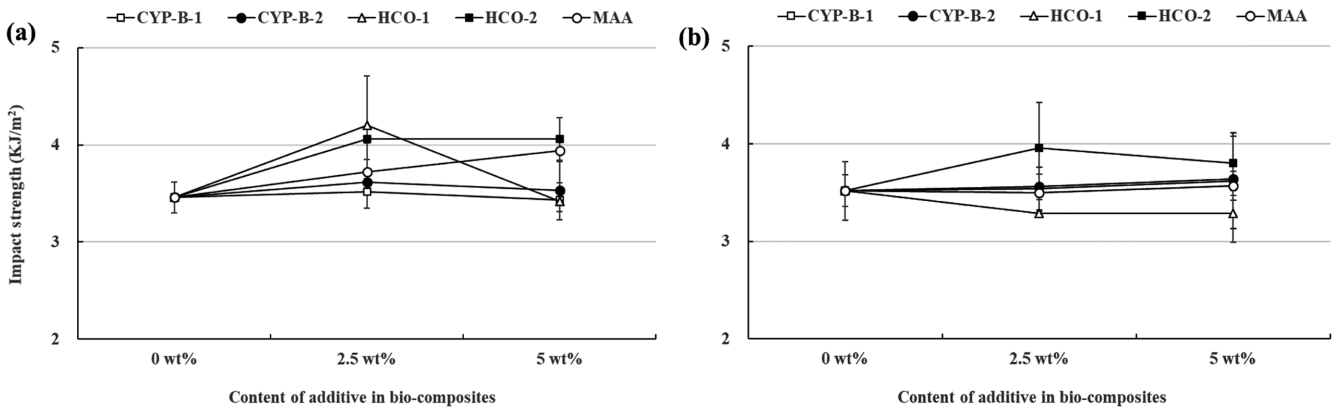


Fig. 8. Effect of additive content on the impact strength of bio-composites fabricated with PLA and (a) radiata pine or (b) hardwood scrub powder.

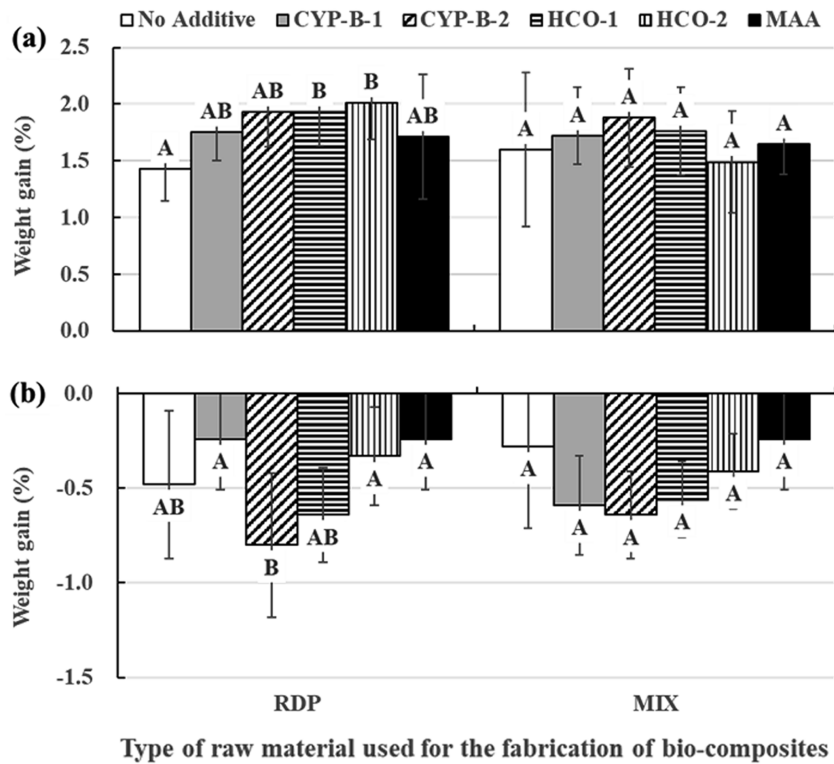


Fig. 9. Effect of the type (CYP-B: cypress bark; HCO: hydrogenated castor oil; MAA: maleic anhydride) and size ($0.150\text{ mm} < \text{CYP-B-1} < 0.250\text{ mm}$; $\text{CYP-B-2} < 0.150\text{ mm}$; $0.250\text{ mm} < \text{HCO-1} < 0.425\text{ mm}$; $\text{HCO-2} < 0.250\text{ mm}$) of the additives on the weight gain of bio-composites, which were (a) immersed in 70 °C water for 2h and (b) exposed at the oven of 80 °C for 48h. The bio-composites were fabricated with poly-lactic acid of 65 wt% and 30 wt% radiata pine (RDP) or hardwood scrub (MIX) powder. Different capital letters in columns indicate significant difference at $p=0.05$ (least significance difference test).

HCO의 낮은 내열성에서 기인한 결과이다. 즉 온수에 의하여 시편 내의 HCO가 팽창됨에 따라 수분이 용이하게 침투하여 나타난 결과라 추정된다. 이 추론을 확인하기 위하여 온수를 대신하여 동일한 시편을 냉수에 24시간 침지한 후, 측정된 WEG는 무첨가제로 제조한 composites와 차이가 없어 HCO의 낮은 내열성에서 기인한다는 점을 확인할 수 있었다(무첨가제 & HCO-1: $p=0.30$; 무첨가제 & HCO-2: $p=0.51$). 한편 무첨가제, CYP-B, MAA로 제조한 RDP-기반 composites와 함께 MIX-기반 composites의 WEG는 첨가제의 사용에 영향을 받지 않았다. 한편 80 °C oven에서 48시간 동안 보

관한 시편의 WEG는 모두 감소하였는데 이는 시편 내의 수분이 함유되어 있다는 것을 의미한다. 이 WEG를 첨가제 종류에 따라 비교한 결과, PLA/RDP에 CYP-B-2를 혼합하여 제조한 시편이 PLA/RDP/CYP-B-1보다 크게 낮았는데 이는 CYP-B-1과 비교하여 입도가 작은 CYP-B-2의 넓은 표면적으로 제조된 composites에 흡착한 높은 함량의 수분이 성형 과정에서 많이 증발하여 나타난 결과라 추정된다. 반면 PLA에 MIX와 함께 제조한 composites를 80 °C oven에서 48시간 동안 처리한 이후 측정된 WEG는 첨가제의 적용 여부 및 종류에 영향을 받지 않았다.

온수에 침지한 composites의 TVS는 대부분 증가하였는데 이는 composite 내로 수분이 침투함에 따라 팽윤되어 나타난 결과이다 (Fig. 10). 한편 RDP-기반 composites 제조에 있어 무첨가제 또는 CYP-B-1과 제조한 시편의 TVS는 HCO와 함께 제조한 시편보다 낮았으며, MIX-기반 composites에서는 CYP-B-1 및 MAA와 함께 제조한 시편의 TVS가 타 시편보다 낮았다. 이는 상기에서 언급한 바와 같이 HCO의 낮은 내열성으로 열의 전달과 함께 팽윤되면서 수분이 침투하여 나타난 결과라 판단된다. 한편 80 °C oven에서 48 시간 동안 처리한 시편의 TVS는 일부 시편에서 감소하였는데 이는 composites 내의 수분 증발과 함께 수축하여 발생한 결과라 판단된다. 이 조건에서 첨가제별로 TVS를 비교한 결과, PLA/RDP에서 HCO-2보다 HCO-1로 처리한 시편 그리고 PLA/MIX에서 무첨가제 또는 HCO-2, MAA를 첨가하여 제조한 시편보다 CYP-B 및 HCO-1을 첨가하여 제조한 시편의 TVS가 낮았다. 이는 HCO의 입도 및 CYP-B에 함유된 수분의 증발에 의한 수축률 차이에서 기인한 결과라 추정된다. 결과를 종합하면, PLA에 목분을 혼합하여 제조한 composites의 WEG와 TVS 결과를 토대로 CYP-B-1이 composite 제조에 있어 첨가제로 가장 적합한 것으로 조사되었다.

3-4. 열적 특성

본 연구에서 사용된 원료와 이를 이용하여 제조한 composites의 열중량 분석 결과는 Fig. 11과 같다. PLA의 열분해가 310 °C 내외에서 일어나기 시작한 반면 RDP, MIX, CYP-B는 목질계 원료인 관계로 온도 증가와 함께 점진적으로 성분들이 분해되기 시작하여

250 °C 부근에서 중량감소율이 증가하였는데 이는 목질계 원료의 주성분인 리그닌의 분해로 인한 결과이다. 반면 목재-플라스틱 복합재 생산에 첨가제로 사용되고 있는 MAA는 100 °C 이하부터 급속한 중량 감소가 발생한 관계로 이를 이용하여 제조한 composites의 열 안정성은 낮은 것으로 판단된다. PLA에 RDP 또는 MIX의 혼합은 열분해 개시 온도를 낮추어 열 안정성을 저하시키나, 첨가제의 적용이 열전달을 억제하여 분해 개시 온도가 올라감에 따라 RDP 또는 MIX에 의하여 저하된 열 안정성을 상쇄하는 것으로 나타났다[42]. 그러나 첨가제의 적용량이 전체 composites의 중량 대비 5 wt%인 관계로 열 안정성 향상이 제한적으로 일어난 것으로 사료된다.

HCO는 PLA보다 높은 온도에서 분해되어 composites 제조에 첨가제로 적용시 열 안정성이 향상될 것으로 사료된다(Fig. 11). 한편 HCO가 왁스인 관계로 85 °C 이상의 고온에서 액화되나, 그 이하의 온도에서 다시 고체로 변환되는 특성이 있어 상온에서 사용할 composites의 내구성에 미치는 영향은 미미할 것으로 추정된다. 그러나 목질계 원료에 HCO와 같은 지방산을 첨가제로 적용한 후, 압밀화하여 제조한 펠릿의 내구성이 지방산의 첨가와 함께 저하되었는데 이는 목분간 또는 목분과 펠릿 성형기의 내부벽 사이에 마찰력이 저하되어 적용되는 압력이 낮아짐에 따라 나타난 결과이다 [43,44]. 따라서 HCO를 composites 제조에 적용할 경우, 압력 저하에 따른 원료간 접근도의 저하로 인한 내구성 저감을 방지하기 위하여 첨가량의 제한(>6.5 wt%)이 요구된다. 결과적으로 적절한 양의 HCO를 composites 제조에 첨가제로 사용할 경우 열 안정성의 개선과 함께 내구성, 내수성 및 생산성 향상이 예상되며, 이 추론을

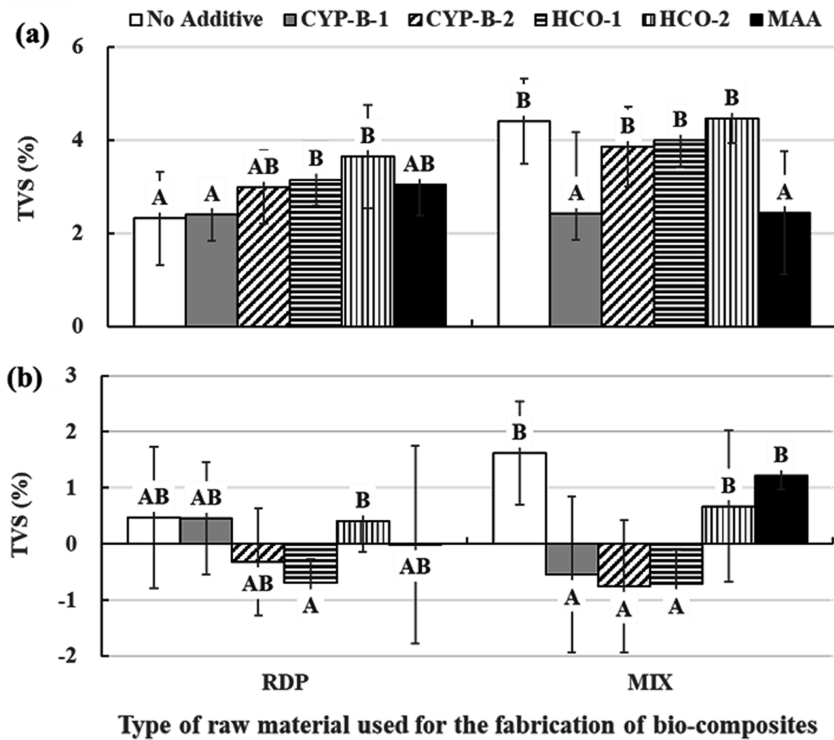


Fig. 10. Effect of the type (CYP-B: cypress bark; HCO: hydrogenated castor oil; MAA: maleic anhydride) and size (0.150 mm < CYP-B-1 < 0.250 mm; CYP-B-2 < 0.150 mm; 0.250 mm < HCO-1 < 0.425 mm; HCO-2 < 0.250 mm) of additives on the total volumetric swelling (TVS) of bio-composites, which were (a) immersed in 70 °C water for 2h and (b) exposed at the oven of 80 °C for 48h, The bio-composites were fabricated with poly-lactic acid of 65 wt% and 30 wt% radiata pine (RDP) or hardwood scrub (MIX) powder. Different capital letters in columns indicate significant difference at p=0.05 (least significance difference test).

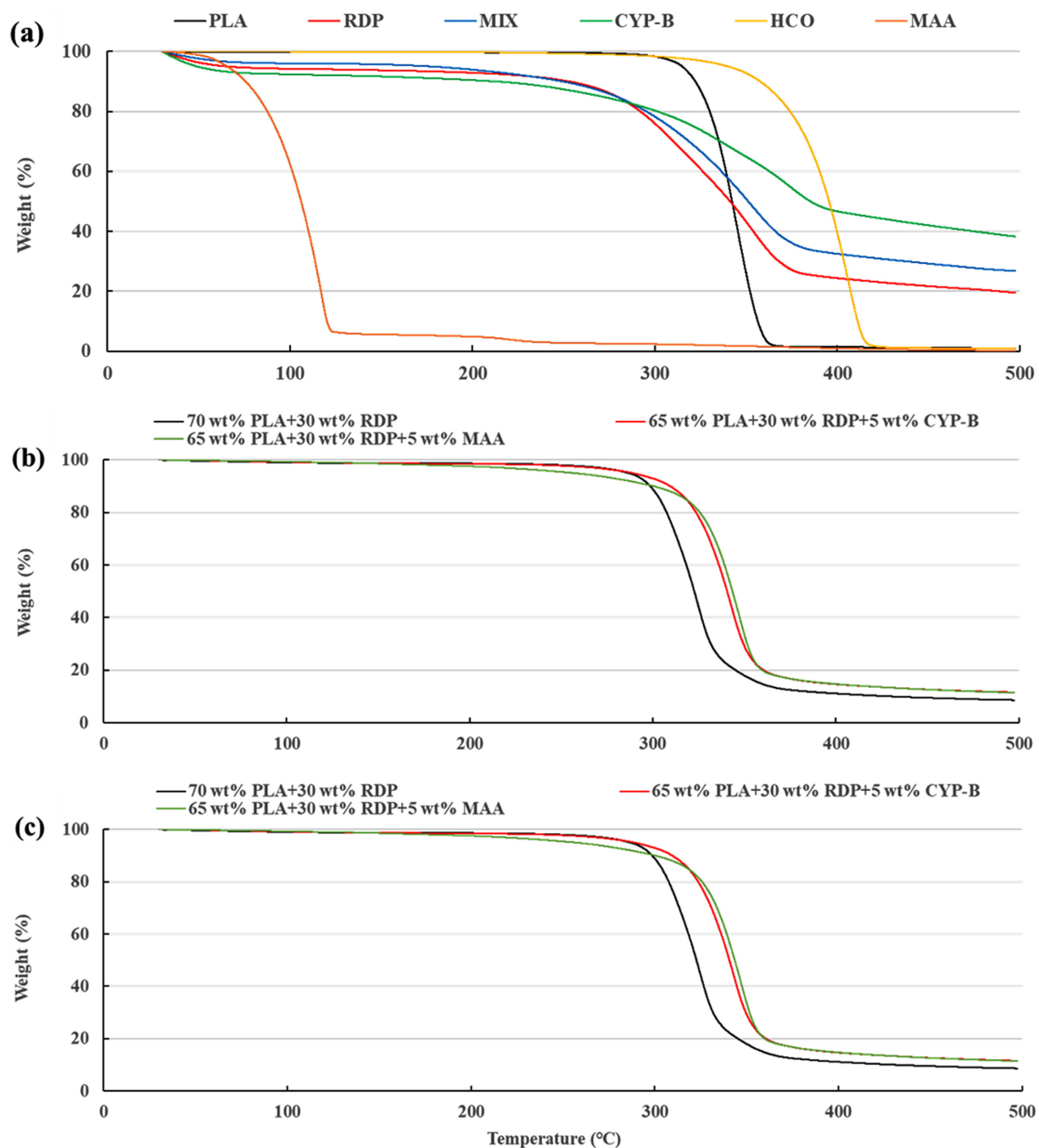


Fig. 11. Thermogravimetric analysis curves of (a) raw materials (PLA: poly-lactic acid; RDP: radiata pine; MIX: hardwood scrub; CYP-B: cypress bark; HCO: hydrogenated castor oil; MAA: maleic anhydride) used in this study, (b) PLA+RDP- and (c) PLA+MIX-based bio-composites fabricated with CYP-B or MAA as an additive.

확인하기 위하여 제조한 시편에 대한 비표면적 및 기공의 크기와 분포를 측정하는 BET 분석과 함께 전자 및 x-ray 현미경을 이용한 관찰을 수행하고 있다.

3-5. FT-IR을 이용한 구조 분석

Fig. 12는 PLA, RDP, MIX 외에 첨가제로 사용된 CYP-B, HCO, MAA와 이를 이용하여 제조한 composites의 성분 구조를 FT-IR로 분석한 결과이다. $1,700\text{ cm}^{-1}$ 부근과 $1,250\sim 1,150\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 나타나는 peaks는 각각 ester 결합의 -C=O 기와 C-O 기를 가진 carboxyl기

로서 전형적인 PLA의 구조를 나타내었다. 한편 RDP와 MIX의 line은 유사하였으며, $3,650\sim 3,200\text{ cm}^{-1}$, $2,900\text{ cm}^{-1}$, 그리고 $1,250\sim 1,150\text{ cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타나는 peaks는 각각 O-H기, -C-H 기 및 C-O 기로서 목재를 구성하는 주성분에 의하여 발현된 화학적 특성을 보여 주고 있다[45].

CYP-B는 다양한 성분으로 구성된 관계로 다수의 특징적인 peak는 나타나지 않았으나, $1,640\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 -OH deformation에 의한 peak, $1,028\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 C-O-C stretching에 의한 peak가 나타나 리그닌 또는 탄닌 구조를 포함하는 성분으로 구성된 것을 확인할

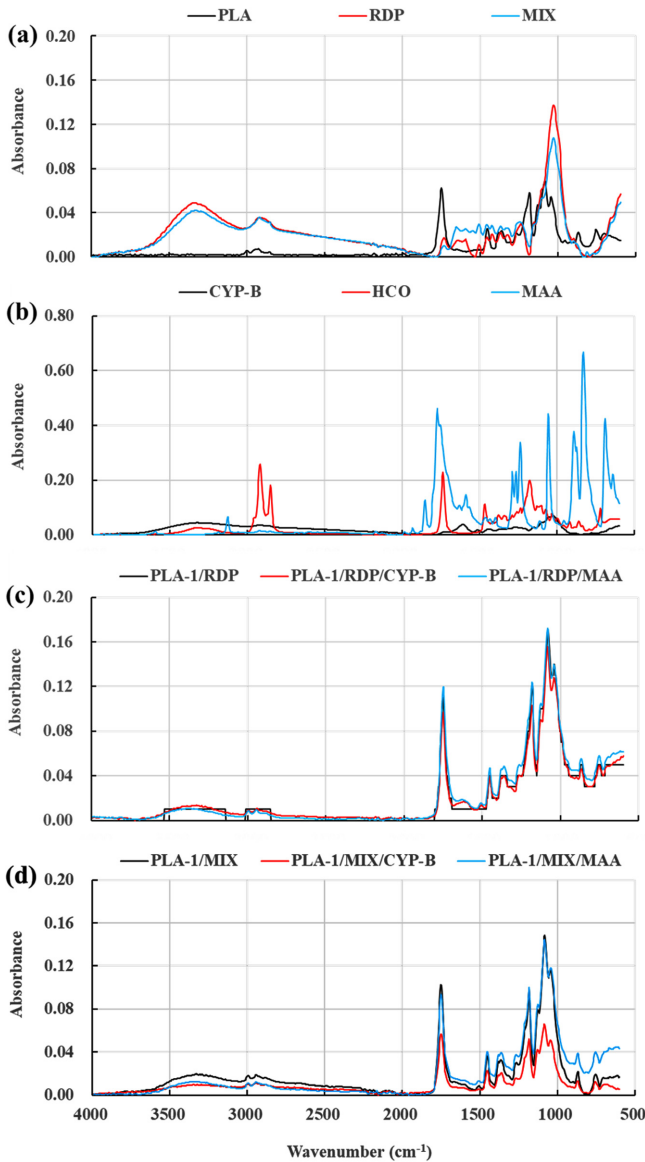


Fig. 12. FT-IR spectrum of (a) poly-lactic acid (PLA), radiata pine (RDP), hardwood scrub (MIX), (b) cypress bark (CYP-B), hydrogenated castor oil (HCO), maleic anhydride (MAA) and (c) bio-composites of 70 wt% PLA+30 wt% RDP, 65 wt% PLA+30 wt% RDP+5 wt% CYP-B, 65 wt% PLA+30 wt% RDP+5 wt% MAA and (d) 70 wt% PLA+30 wt% MIX, 65 wt% PLA+30 wt% MIX+5 wt% CYP-B, 65 wt% PLA+30 wt% MIX+5 wt% MAA.

수 있었다. HCO의 경우, $2,900\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 2개의 peaks는 지방산의 대표적인 peaks로 대칭과 비대칭 신축한 지방족 $-\text{CH}_2$ 기를 나타내며, $1,700\text{ cm}^{-1}$, $1,250\sim 1,150\text{ cm}^{-1}$, 700 cm^{-1} 에서 나타난 peaks는 ester 결합의 $-\text{C}=\text{O}$ 기와 $\text{C}-\text{O}$ 기, 변각진동한 $\text{C}-\text{H}$ 기로서 HCO에 존재하는 모든 관능기를 특징적으로 확인할 수 있었다. MAA는 2개의 carboxylic acid로 구성된 물질로 ester 결합의 $-\text{C}=\text{O}$ 기($1,700\text{ cm}^{-1}$)와 $\text{C}-\text{O}$ 기($1,250\sim 1,150\text{ cm}^{-1}$), $\text{C}-\text{H}$ 기(700 cm^{-1}) 등과 같이 carboxyl기와 관련된 특징적인 peaks를 명확하게 확인할 수 있었다.

상기 원료로 제조한 composites의 FT-IR 분석 결과를 종합하면, 주성분인 PLA, RDP, MIX의 특징적인 peaks를 확인할 수 있었으

나, 첨가제의 사용량이 composites 전체 중량 대비 5 wt%로 제한된 관계로 CYP-B 또는 MAA에서 나타나는 peaks는 특징적으로 나타나지 않았다.

4. 결 론

생분해성 플라스틱인 PLA를 이용한 bio-composites 제조에 있어 목분의 혼합에 의하여 발생할 수 있는 강도 및 치수안정성 저하의 개선을 위하여 CYP-B 또는 HCO를 첨가제로 적용하였으며, composites의 강도, 치수안정성, 열적 특성에 대한 조사를 통하여 첨가제의 종류, 입도, 적용량이 미치는 영향을 조사하였다. 조사 결과를 토대로 확인한 결론 아래와 같다.

(1) 각 원료의 입도 분석 결과에 따라 60 mesh 표준망체 통과분 ($< 0.250\text{ mm}$) 외에 100 mesh 표준망체를 통과한 ($< 0.150\text{ mm}$) 목분과 첨가제를 PLA에 혼합하여 composites를 제조하였다.

(2) Composites의 인장강도는 목분의 사용과 함께 감소하였으나, MIX보다 RDP로 제조한 composites에서 전반적으로 높았다. 작은 입도의 RDP와 비교하여 큰 입도의 RDP로 제조한 composites의 인장강도가 낮았으나, MIX의 입도는 영향을 미치지 않았다. 첨가제에 따른 인장강도는 큰 입도의 CYP-B(CYP-B-1)에서 가장 높았으며, HCO, 대조구로 사용된 MAA 순으로 낮았다. 무첨가제로 제조한 composites와 비교하여 CYP-B-1을 첨가하여 제조한 PLA/RDP 및 PLA/MIX의 인장강도는 차이가 없거나 높았다.

(3) 충격강도는 PLA만으로 제조된 composites와 PLA에 15 wt%의 RDP를 혼합하여 제조한 시편 간에 차이가 없었으나, RDP의 혼합량(30 wt%) 및 입도($> 0.150\text{ mm}$)의 증가와 함께 저하되었다. 반면 MIX의 경우, 혼합량 및 입도의 증가는 충격강도에 영향을 미치지 않았다. 첨가제의 종류에 따라 충격강도를 비교한 결과, 작은 입도의 HCO(HCO-2)로 제조한 composites에서 가장 높았으며, MAA, CYP-B-2, CYP-B-1, 무첨가제 순으로 낮았다. 각 첨가제의 첨가량 증가는 충격강도에 영향을 미치지 않았다.

(4) HCO와 함께 제조한 PLA/RDP의 온수 침지 이후 측정된 WEG는 첨가제 없이 제조한 시편보다 높았으며, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oven에 48 시간에 걸쳐 노출시킨 시편의 WEG는 차이가 없었다. 반면 PLA/MIX의 WEG는 첨가제의 종류, 입도 및 첨가량과 상관없이 온수 및 고온 노출에 영향을 받지 않았다.

(5) 온수에 노출한 시편의 TVS는 PLA/RDP에 HCO를 첨가하여 제조한 시편에서 낮았으며, 그 외의 시편 간에는 차이가 없었다. PLA/MIX의 경우, CYP-B-1 및 MAA를 첨가하여 제조한 시편의 TVS가 낮았다. 고온의 oven에서 처리한 시편의 TVS는 PLA/RDP에서 첨가제의 영향을 받지 않았으나, PLA/MIX의 경우 무첨가제 시편보다 CYP-B-1, CYP-B-2 및 HCO-1를 첨가하여 제조한 시편에서 낮았다.

(6) PLA에 목분의 혼합은 열 안정성에 부정적인 영향을 미치나, 첨가제의 적용과 함께 향상되었다. 특히 HCO의 적용은 CYP-B 및 MAA보다 열안정성을 크게 개선시키는 것으로 조사되었다.

PLA에 목분과 함께 첨가제를 적용하여 제조한 composites의 특성에 대한 결과를 종합하면, 목분의 혼합으로 인하여 저하된 강도 증가를 위하여 첨가제의 사용이 필요하며, PLA/RDP에 첨가제로

적정한 양의 CYP-B-1 또는 HCO-2 사용이 최적의 composites 제조 조건인 것으로 조사되었다. 이 조건에서 제조한 composites는 국립산림과학원에서 고시한 목재-플라스틱 복합체의 충격강도 (>3.0 KJ/m²) 및 수분흡수율(<8.0%) 기준을 만족하여 다양한 용도의 생분해성 플라스틱 소재로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 활용도가 매우 낮은 CYP-B를 composites 제조용 첨가제로 사용함으로써 폐기물의 재자원화 및 이를 통한 탄소 배출량의 감소가 가능해짐에 따라 본 연구를 통하여 개발된 기술이 상용화될 경우 환경적인 측면에서 다양한 편익을 제공할 것으로 예상된다.

감 사

본 연구는 산림청의 “목재자원의 고부가가치 이용기술 개발 사업”의 지원에 의하여 수행되고 있습니다(2023492A00-2325-AA02). 본 연구에서 composites 시편의 제조 및 강도 측정에 도움을 주신 한국화학연구원 바이오화학연구센터의 김호용책임연구원 및 최준호선임연구원을 포함하여 여러 연구원 및 대구대학교 산림자원학과 학부생들에게 감사드립니다.

사용기호

PLA	: Poly-lactic acid
RDP	: Radiata pine powder
RDP-1	: 0.150 mm < Radiata pine powder < 0.250 mm
RDP-2	: Radiata pine powder < 0.150 mm
MIX	: Hardwood scrub powder
MIX-1	: 0.150 mm < Hardwood scrub powder < 0.250 mm
MIX-2	: Hardwood scrub powder < 0.150 mm
CYP-B	: Cypress bark powder
CYP-B-1	: 0.150 mm < Cypress bark powder < 0.250 mm
CYP-B-2	: Cypress bark powder < 0.150 mm
HCO	: Hydrogenated castor oil powder
HCO-1	: 0.250 mm < Hydrogenated castor oil powder < 0.425 mm
HCO-2	: Hydrogenated castor oil powder < 0.250 mm
MAA	: Maleic anhydride < 0.850 mm
WPC	: Wood-plastic composites
WEG	: Weight gain
TVS	: Total volumetric swelling rate
ASTM	: American Society for Testing and Materials
DTA	: Differential Thermal analysis
TGA	: Thermogravimetric Analyzer
FT-IR	: Fourier transform infrared spectroscopy

References

- Li, P., Wang, X., Su, M., Zou, X., Duan, L. and Zhang, H., “Characteristics of Plastic Pollution in the Environment: A Review,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **107**, 577-584(2020).
- You, Y., Oh, Y., Hong, S. and Choi, S., “International Trends in Development, Commercialization and Market of Bio-Plastics,” *J. Clean Energy Technol.*, **21**(3), 141-152.
- Suryanegara, L., Nakagaito, A. N. and Yano, H., “The Effect of Crystallization of PLA on the Thermal and Mechanical Properties of Microfibrillated Cellulose-reinforced PLA Composites,” *Compos. Sci. Technol.*, **69**(7-8), 1187-1192(2009).
- Cho, Y. B. and Cho, D., “Water Treatment Effect of Bamboo Fiber on the Mechanical Properties, Impact Strength, and Heat Deflection Temperature of Bamboo Fiber/PLA Biocomposites,” *J. Adhesion and Interface*, **17**(3), 96-103(2016).
- Vink, E. T. H., S. Davies, S. and Kolstad, J. J., “The Eco-profile for Current Ingeo Polylactide Production,” *Ind. Biotechnol.*, **6**, 212-224(2010).
- Kim, B. J., “Overview of Wood Plastic Composites: Focusing on Use of Bio-based Plastics and Co-extrusion Technique,” *J. Kor. Wood Sci. Technol.*, **42**(5), 499-509(2014).
- Gerogiopoulos, P. and Kontou, E., “The Effect of Wood-fiber Type on the Thermomechanical Performance of a Biodegradable Polymer Matrix,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**(27), 42185(2015).
- Kariz, M., Sernek, M., Obućina, M. and Kuzman, M. K., “Effect of Wood Content in FDM Filament on Properties of 3D Printed Parts,” *Mater. Today Commun.*, **14**, 135-140(2018).
- Tao, Y., Wang, H., Li, Z., Li, P. and Shi, S. Q., “Development and Application of Wood Flour-filled Polylactic Acid Composite Filament for 3D Printing,” *Mater. Basel.*, **10**, 339(2017).
- Zhao, X., Tekinalp, H., Meng, X., Ker, D., Benson, B., Pu, Y., Ragauskas, A.J., Wang, Y., Li, K., Webb, E., Gardner, D. J., Anderson, J. and Ozcan, S., “Poplar as Biofiber Reinforcement in Composites for Large-Scale 3D Printing,” *ACS Appl. Bio Mater.*, **2**, 4557-4570(2019).
- Kim, J., Harper, D. P. and Taylor, A. M., “Effect of Wood Species on the Mechanical and Thermal Properties of Wood-plastic Composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1378-1385(2009).
- Ashori, A. and Nourbakhsh, A., “Characteristics of Wood-fiber Plastic Composites Made of Recycled Materials,” *Waste Manag.*, **29**, 1291-1295(2009).
- Borysiuk, P., Boruszewski, P., Auriga, R., Danecki, L., Auriga, A., Rybak, K. and Nowacka, M., “Influence of a Bark-filler on the Properties of PLA Biocomposites,” *Compos. Nanocomposites*, **56**, 9196-9208(2021).
- Harper, D. P. and Eberhardt, T. L., “Evaluation of Micron-Sized Wood and Bark Particles as Filler in Thermoplastic Composites,” 10th International Conference on Wood Biofiber Plastic Composites, 248-252(2010).
- Yemele, M. C. N., Koubaa, A., Cloutier, A., Soulonganga, P. and Wolcott, M., “Effect of Bark Fiber Content and Size on the Mechanical Properties of Bark/HDPE Composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **41**, 131-137(2010).
- Kazemi, N. S., Kiaefar, A. and Tajvidi, M., “Effect of Bark Flour Content on the Hygroscopic Characteristics of Wood-polypropylene Composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3116-3120(2008).
- Safdari, V., Khodadadi, H., Hosseinihashemi, S. K. and Ganjan, E., “The Effects of Poplar Bark and Wood Content on the Mechanical Properties of Wood-polypropylene Composites,” *BioResour.*, **6**, 5180-5192(2011).
- Yu, J. Q. and Komada, H., “Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) Bark, a Substrate with Anti-pathogen Properties that Suppress Some Root Diseases of Tomato,” *Sci. Hortic.*, **81**(1), 13-24(1999).
- Moon, M. C., “Utilization of Cypress Bark,” Personal Communication.

20. Oyewole, O. I., Owoseni, A. A. and Faboro, E. O., "Studies on Medicinal and Toxicological Properties of *Cajanus cajan*, *Ricinus communis* and *Thymus vulgaris* Leaf Extracts," *Res. J. Med. Plant*, **4**, 2004-2006(2010).
21. Terziev, N. and Panov, D., *Plant Oils as Green Substances for Wood Protection. Minimising the Environmental Impact of the Forest Products Industries*, Springer, Berlin/Heidelberg, 143-149 (2011).
22. Singh, T. and Singh, A. P., "A Review on Natural Products as Wood Protectant," *Wood Sci. Tech.*, **46**(5), 851-870(2012).
23. Humar, M. and Lesar, B., "Efficacy of Linseed- and Tung-oi Treated Wood against Wood-decay Fungi and Water Uptake," *Int. Biodegr. Biodegr.*, **85**, 223-227(2013).
24. Gonzalez-Laredo, R. F., Rosales-Castro, M., Rocha-Guzman, N. E., Gallegos-Infante, J. A., Moreno-Jimenez, M. R. and Karchesy, J. J., "Wood Preservation Using Natural Products," *Madera Bosques*, **21**, 63-76(2015).
25. Patachia, S. and Croitoru, C., *Biopolymers for Wood Preservation. In Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Construction Materials*, Elsevier, Amsterdam, 305-332(2016).
26. Passialis, C. N. and Voulgaridis, E. V., "Water Repellent Efficiency of Organic Solvent Extractives from Aleppo Pine leaves and Bark Applied to Wood," *Holzforschung*, **53**(2), 151-155(1999).
27. Taman, A. R., Mohamed, S. Z. and Negieb, Z. R., "Effect of Addition of Petroleum Wax on Wood Pulp for Paper Making," *Res. Ind.*, **35**(1), 52-56(1999).
28. Papadopoulos, A. N. and Hill, C. A. S., "The Sorption of Water Vapour by Anhydride Modified Softwood," *Wood Sci. Technol.*, **37**(3-4), 221-231(2003).
29. Liu, C., Wang, S., Shi, J. and Wang, C., "Fabrication of Superhydrophobic Wood surfaces via a Solution-immersion Process," *Appl. Surf. Sci.*, **258**(2), 761-765(2011).
30. Scholz, G., Krause, A. and Militz, H., "Full Impregnation of Modified Wood with Wax," *Eur. J. Wood Prod.*, **70**(1-3), 91-98(2012).
31. American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, ASTM D638-14(2022).
32. American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, ASTM D790-17(2017).
33. Pérez, E., Famá, L., Pardo, S. G., Abad, M. J. and Bernal, C., "Tensile and Fracture Behaviour of PP/wood Flour Composites," *Compos. Part B: Engr.*, **43**(7), 2795-2800(2012).
34. Golmakani, M. E., Wiczenbach, T., Malikan, M., Aliakbari, R. and Eremeyev, V. A., "Investigation of Wood Flour Size, Aspect Ratios, and Injection Molding Temperature on Mechanical Properties of Wood Flour/Polyethylene Composites," *Materials*, **14**(12), 3406(2021).
35. Murayama, K., Ueno, T., Kobori, H., Kojima, Y., Suzuki, S., Aoki, K., Ito, H., Ogoe, S. and Okamoto, M., "Mechanical Properties of Wood/plastic Composites Formed Using Wood Flour Produced by Wet Ball-milling under Various Milling Times and Drying Methods," *J. Wood Sci.*, **65**, 5(2019).
36. Chen, P. Y. S., Haygreen, J. G. and Graham, M. A., "An Evaluation of Wood/coal Pellets Made in a Laboratory Pelletizer," *For. Prod. J.*, **39**, 53-58(1989).
37. Liu, H. M. and Liu, Y., "Effect of Different Solvents on Cypress Liquefaction to Fuels and Characterization of Products," *BioResources*, **8**(4), 6211-6219(2013).
38. Terzopoulou, P., Kamperidou, V. and Lykidis, C., "Cypress Wood and Bark Residues Chemical Characterization and Utilization as Fuel Pellets Feedstock," *Forests*, **13**(8), 1303(2022).
39. Gu, R., Kokta, B. V., Michalkova, D., Dimzoski, B., Fortelny, I., Slouf, M. and Krulis, Z., "Characteristics of Wood-plastic Composites Reinforced with Organo-nano Clays," *J. Reinf. Plast. Compos.*, **29**(24), 3566-3586(2010).
40. [https://tpwd.texas.gov/huntwild/wild/species/baldcypress/#:~:text=The%20bald%20cypress%20is%20a,Spanish%20moss%20\(Tillandsia%20usneoides\).](https://tpwd.texas.gov/huntwild/wild/species/baldcypress/#:~:text=The%20bald%20cypress%20is%20a,Spanish%20moss%20(Tillandsia%20usneoides).)
41. Gigante, V., Cinelli, P., Righetti, M. C., Sandroni, M., Polacco, G., Seggiani, M. and Lazzeri, A., "On the Use of Biobased Waxes to Tune Thermal and Mechanical Properties of Polyhydroxyalkanoates-Bran Biocomposites," *Polymers (Basel)*, **12**(11), 2615 (2020).
42. Meng, Q. K., Hetzer, M. and Kee, D. D., "PLA/clay/wood Nanocomposites: Nanoclay Effects on Mechanical and Thermal Properties," *J. Compos. Mater.*, **45**(10), 1145-1158(2011).
43. Briggs, J. L., Maier, D. E., Watkins, B. A. and Behnke, K. C., "Effects of Ingredients and Processing Parameters on Pellet Quality," *Poult. Sci.*, **78**, 1464-1471(1999).
44. Kaliyan, N. and Morey, R. V., "Factors Affecting Strength and Durability of Densified Biomass Products," *Biomass Bioenergy*, **33**, 337-359(2009).
45. Takatani, M., Ikeda, K., Sakamoto, K. and Okamoto, T., "Cellulose Esters as Compatibilizers in Wood/poly(lactic acid) Composite," *J. Wood Sci.*, **54**, 54-61(2008).

Authors

In Yang: Research Professor, Institutes of Green Bio Science & Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do, 25354, Korea; dahadad@snu.ac.kr

Kyung Uhn Lee: Researcher, Institutes of Green Bio Science & Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do, 25354, Korea; filmactor@snu.ac.kr

Siyeun Choi: Researcher, Institutes of Green Bio Science & Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do, 25354, Korea; freety711@snu.ac.kr

Young-kyu Lee: Research Professor, National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea; woodlee9@snu.ac.kr

Ohkyung Kwon: Research Professor, National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea; zoom@snu.ac.kr

Wonsil Choi: Research Professor, National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea; choialla@snu.ac.kr

Joon weon Choi: Professor, Graduate College of International Agricultural Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do, 25354, Korea; cjw@snu.ac.kr

Sei Chang Oh: Professor, Department of Forest Resources, Daegu University, Gyeongsan, Gyeongsangbuk-do, 38453, Korea; osc@daegu.ac.kr