

Poly-lactic acid와 목분/수피분으로 제조한 bio-composites에서 계면결합제로서 단백질계 접착제가 강도 및 치수안정성에 미치는 영향

양 인* · 이성재* · 문영주* · 이영규** · 권오경** · 최원실** · 최준원*** · 박종익**** · 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
(2025년 7월 21일 접수, 2025년 9월 22일 수정본 접수, 2025년 9월 22일 채택)

Effect of Proteinaceous Adhesives as an Interfacial Binder on the Mechanical Strength and Dimensional Stability of Bio-composites Fabricated with Poly-lactic Acid and Wood/wood Bark Flour

In Yang*, Seong-jea Lee*, Youngjoo Moon*, Young-kyu Lee**, Ohkyung Kwon**, Wonsil Choi**, Joon weon Choi***, Jongik Park**** 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 Resource Science, Daegu University, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, 38453, Korea
(Received 21 July 2025; Received in revised from 22 September 2025; Accepted 22 September 2025)

요 약

본 연구는 poly-lactic acid(PLA)에 충전제로 radiata pine 목분(RDP), 활엽수 잡목 목분(MIX), 편백 수피(CYP-B), 치수안정화제로 피마자왁스(HCO), 계면결합제로 CYP-B, 단백질 함량이 약 40%를 차지하는 동애등에 분말(black soldier fly, BSF) 그리고 BSF-기반 접착제(PAR)를 첨가하여 제조한 bio-composites의 휨강도, 수분흡수율(MAR), 길이 선열팽창계수(LCTE), 부피팽윤율(TVS)에 미치는 인자의 분석을 통하여 최적 제조 조건을 제시하고자 수행하였다. 사출용 PLA(PLA-1)에 충전제로 RDP, MIX, CYP-B를 혼합하여 제조한 composites(PLA-1/RDP, MIX, CYP-B)의 휨강도는 RDP 또는 CYP-B로 제조한 composites에서 높았다. 수분 흡착에 의한 치수 변화를 억제하기 위하여 치수안정화제로 사용된 HCO의 적용량 증가(2.5 wt%에서 5 wt%)는 PLA-1/CYP-B의 휨강도를 증가시켰다. PLA-1/RDP의 휨강도는 CYP-B, PAR을 계면결합제로 적용하여 제조한 composites에서 높았으며, LCTE는 PAR로 제조한 composites에서 가장 낮았다. MAR는 PLA-1/RDP에서 계면결합제별 차이가 없었으나, PLA-1/MIX에서 목재-플라스틱 복합재(wood-plastic composites, WPC) 생산에 있어 계면결합제로 사용되고 있는 maleic anhydride(MAA)보다 CYP-B가 효과적인 것으로 조사되었다. Composites 제조에 있어 PLA-1 및 충전제의 배합비와 상관없이 PLA-1/CYP-B의 휨강도, MAR, LCTE는 PLA-1/RDP 및 PLA-1/MIX보다 우수하였다. 특히 50 wt% PLA-1/40 wt% CYP-B에서 계면결합제로서 5 wt% PAR의 적용으로 대부분의 물성은 개선되었다. 결과를 종합하면, 50 wt% PLA-1에 40 wt% CYP-B, 5 wt% HCO 그리고 5 wt% PAR가 composites 제조를 위한 최적의 배합 조건으로 조사되었다. 이 조건으로 제조한 PLA-기반 composites는 국립산림과학원에서 고시한 WPC의 폼알데하이드 방산량(<1.5 mg/L) 및 LCTE(<6.0×10⁻⁵/°C) 기준을 만족하였으며, 휨강도 및 MAR는 5 wt% MAA로 제조한 composites보다 우수하였다. 따라서 WPC 기준에서 요구되는 추가 항목에 대한 품질 기준을 만족할 경우 다양한 용도의 생분해성 플라스틱 소재로 활용이 가능할 것으로 기대된다. 또한 인쇄 및 환

† 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.

경 유해성이 있는 고가의 합성 계면결합제인 MAA에 대한 무독성의 단백질-기반 계면결합제의 대체 가능성을 제시하였으며, CYP-B를 composites 제조용 충전제로 활용함으로써 폐기물의 재자원화로 환경적인 측면에서 다양한 편익을 제공할 것으로 예상된다.

Abstract – In this study, PLA-based bio-composites were fabricated with lignocellulosic filler (RDP, MIX or CYP-B), hydrogenated castor wax (HCO) as a dimensional stabilizer and CYP-B, BSF, which contains about 40% protein, or proteinaceous adhesive resin (PAR) formulated with hydrolyzates of BSF as an interfacial binder. The optimal fabricating conditions were determined by investigating the impact of various factors on the bending strength, MAR, LCTE and TVS of the bio-composites. Bending strength of each composite, fabricated with injection-grade PLA (PLA-1), with either RDP or CYP-B was higher than that with PLA-1 and MIX. When the content of HCO, which was used to suppress dimensional changes caused by a moisture absorption, increased from 2.5 wt% to 5 wt%, the bending strength of PLA-1/CYP-B increased significantly. The highest bending strength and the lowest LCTE were found in the PLA-1/RDP fabricated with CYP-B and PAR. MAR of the PLA-1/RDP was not affected by the type of interfacial binder, but CYP-B was found to be more effective than MAA, which is extensively used in the production of WPC, in PLA-1/MIX. The bending strength, MAR and LCTE of PLA-1/CYP-B on all weight ratios of PLA-1 to filler were superior to those of PLA-1/RDP and PLA-1/MIX. Particularly, 50 wt% PLA-1/40 wt% CYP-B added with 5 wt% PAR showed higher performances than those with any other weight ratio. Composites fabricated with 50 wt% PLA-1, 40 wt% CYP-B, 5 wt% HCO and 5 wt% PAR met the LCTE ($<6.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) and formaldehyde emission ($<1.5 \text{ mg/L}$) standards designated by the National Institute of Forest Science (NIFOS), and exhibited higher bending strength and MAR than those with 5 wt% MAA. The composites are expected to use as biodegradable plastic materials for various applications, satisfying other specifications in the NIFOS's WPC standard. In addition, this study demonstrated the feasibility of replacing MAA, which is both expensive and poses human health and environmental risks, with a non-toxic PAR. Furthermore, the use of CYP-B as a filler in the production of bio-composites enables waste recycling and is expected to provide a wide range of environmental benefits.

Key words: Bio-composites, Interfacial binder, Proteinaceous adhesives, Poly(lactic acid), Wood/wood bark flour

1. 서 론

화석연료-기반 플라스틱의 폐기에 있어 매립은 환경 호르몬의 침출 및 분해 단계에서 미세플라스틱을 발생시키며, 소각은 인체 유해 물질인 다이옥신, 휘발성 유기화합물과 온실가스의 배출 등과 같은 심각한 환경오염이 유발된다[1]. 이와 같은 문제점 해결을 위하여 옥수수나 사탕수수 등의 식물성 원료에서 얻은 전분의 발효물인 젖산을 중합하여 제조하는 poly-lactic acid(이하 PLA)를 기존 플라스틱의 대체 원료로 활용한 바이오-기반 플라스틱에 대한 다양한 기술의 개발 및 이를 통한 상용화가 진행되었다[2]. 친환경적이고, 인체에 무해한 PLA는 생체 적합성, 생분해성, 열가소성, 높은 강도 및 탄성계수를 가진 polymer로써 위생용품, 부속 용품 등과 같은 분야에서 기존 화석연료-기반 polymer를 대체하여 적용되었다[3,4]. 그러나 PLA의 높은 비용, 취성, 낮은 내열성 및 과단 변형률, 제한적인 가공성으로 인하여 광범위한 적용이 제한되고 있다[5,6]. 또한 1 kg의 PLA의 생산 과정에서 1.3 kg의 CO₂가 배출되는 문제점도 지적되었다[7]. 이의 해결책으로 천연물을 충전제로 사용한 PLA-기반 bio-composites를 제조하는 방안이 제안되었는데 이는 낮은 제조 비용, 물성 개선 및 CO₂ 배출량 저감과 함께 부분 또는 완전 생분해되어 환경적 부하의 완화까지 가능하다[8].

PLA-기반 composites 제조에 있어 충전제로 목분의 사용은 낮은 밀도, 이차 가공에 있어 장비의 무손상, 높은 강성, 소음 흡수, 용이한 수급, 타 천연물과 비교하여 상대적으로 저렴한 비용 등과 같은 장점을 제공한다[8-13]. 따라서 PLA와 목분으로 제조한 composites는 3D 프린팅 필라멘트, 일회용 고급 식기류, 포장재, 인테리어 마감재, 가구 및 생활용품, 자동차 내장재, 전자기기 외장재 등과 같은 산업계에서 최근 큰 주목을 받고 있다[14-19]. 그러나 친수성의 목분과 소수성의 PLA를 단순히 혼합할 경우 상호 간의 결합이 제한됨에

따라 계면 결합력, 기계적 강도 및 연성의 저하를 수반하게 된다[20,21]. 따라서 bio-composites 제조에 있어 목분과 PLA 계면 간 상호 작용의 개선을 통한 물성 향상을 위하여 계면결합제의 적용이 필요하다.

계면결합제는 이종 재료의 분자 간 결합을 위하여 친수성 및 소수성의 분자군을 가진 bi-functional 화합물이다[22-24]. PLA와 목분을 이용한 composites 제조에 있어 계면결합제의 관능기는 PLA matrix와 화학적으로 반응하거나 호환성(compatibility)을 제공하고, 다른 관능기는 목재 성분과 화학적 결합을 형성함으로써 상호 연결되어 계면 접착력이 개선된다. PLA와 목분을 이용한 composites 제조에 있어 maleic anhydride, silanes, isocyanates, N,N-(1,3-phenylene dimaleimide) 등이 계면결합제로 적용되고 있다[22,24-26]. 그러나 상기 계면결합제는 합성 화합물로서 고가이며, 높은 반응성으로 인체에 유해하고, 폐기 과정에서 환경오염의 발생을 비롯하여 산업적 취급 및 반응 과정의 어려움 등과 같은 문제점을 유발할 수 있다[26-30]. 이에 대한 해결 방안으로 원할한 원료 공급과 용이한 화학반응이 가능하고, 무독성의 천연물을 composites 제조에 있어 계면결합제로 활용하는 연구가 일부 연구자들에 의하여 수행되었다. 예를 들면, 목재-플라스틱 복합재(wood-plastic composites, 이하 WPC) 제조에 있어 리그닌, glycerol, 지방산 등과 같은 천연물-기반 계면결합제를 적용하는 연구가 수행되었다[31-36]. 그러나 리그닌 등은 낮은 반응성으로 maleic anhydride와 같은 합성 계면결합제를 대체할 수 없었으며, glyoxalation, phenolation, oxidation 등과 같은 화학반응을 통하여 리그닌의 반응성 개선이 필요하다[37,38]. PLA, 목분과 전분으로 제조한 composites에서 다가 알코올인 glycerol의 첨가는 계면 결합과 내후성의 향상에 기여하나, 첨가량의 증가와 함께 분자 간 결합력의 감소로 강도 저하와 상분리 현상까지 발생하는 것으로 보고되었다[39,40]. PLA-기반 composites 제조에 있어 계면결합제

로서 대두유와 같은 지방산의 적용은 계면 결합력의 증가와 함께 강성 및 호환성을 개선시키나, 이를 위하여 epoxidation과 같은 처리가 요구된다[41-43]. 그러므로 bio-composites 제조에 있어 기존 천연물-기반 계면결합제보다 반응성이 우수하고 용이한 확보가 가능한 천연물의 탐색과 이의 적용 가능성을 조사하는 연구가 필요할 것으로 생각한다.

단백질은 20종류의 아미노산이 peptide 결합으로 연결된 거대 bio-polymer로서 amino 및 carboxylic acid 그룹이 주요 관능기이며, 측쇄에 hydroxyl, thiol, carboxylate, amine, phenol 등과 같은 다양한 관능기 그룹을 가지고 있다. 단백질의 가수분해 반응을 통하여 노출된 다양한 관능기(polar, nonpolar, acidic, basic)가 소수성의 PLA와 친수성의 목분 간의 결합체 역할을 담당할 수 있을 것으로 생각한다. 따라서 본 연구는 PLA에 충전제로 목질계 섬유소와 치수안정화제로 선행 연구를 통하여 확인된 hydrogenated castor oil (이하 HCO) 그리고 계면결합제로 편백 수피(이하 CYP-B) 외에 단백질 함량이 약 40%인 파리목의 동애등에(*Hermetia illucens*, black soldier fly, 이하 BSF) 분말과 이를 이용하여 조제한 단백질계 접착제를 첨가하여 composites를 제조하였다[44,45]. 이 과정에서 PLA, 충전제 및 계면결합제의 종류, 치수안정화제의 함량, PLA와 충전제의 배합비를 달리하여 composites를 제조하였다. 이렇게 제조한 composites의 휨강도, 수분흡수율, 길이선열팽창계수, 부피팽윤율을 측정하였다. 또한 계면결합제로서 적용 가능성이 확인된 CYP-B의 충전제로서 적용 가능성도 조사하였다, 이렇게 제조한 composites의 물성 측정치를 토대로 PLA-기반 bio-composites에서 계면결합제로 단백질계 접착제의 적용 가능성 및 composites 제조를 위한 최적 조건을 제시하고자 본 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 공시재료

Bio-composites 제조용 주원료로 Total Energies Corbion(Gorinchem, The Netherlands)에서 확보한 사출용 poly-lactic acid(이하 PLA-1)를 사용하였다. 펠릿 형상의 PLA-1은 150-230 °C의 용융온도, 1.2-1.3 g/cm³의 밀도로 흡수율은 0%로 측정되었다. PLA 종류가 composites의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PLA-1 외에 ㈜프로팩(경기, 포천)에서 PLA-1을 재조합하여 개량한 사출용 PLA(이하 PLA-2)와 압출용 PLA(이하 PLA-3)도 원료로 사용하였다.

Bio-composites 제조에 있어 충전제로 ㈜한솔홈데코에서 공급받은 라디에타파인(*Pinus radiata*, 이하 RDP)과 활엽수 잡목(이하 MIX) 목분을 이용하였다. 또한 편백나무의 제재 과정에서 폐기물로 발생한 섬유질의 편백 수피(*Chamaecyparis obtusa*, E., cypress bark, 이하 CYP-B)를 ㈜행복홈우드테크(전남 무안)에서 확보한 후, 1주일 이상 기건한 것을 충전제 또는 첨가제로 사용하였다. 기건한 CYP-B를 자체 제작한 고속 미세분쇄기(2.5 HP, 22,000 rpm)를 이용하여 파쇄하였다. 이 파쇄 CYP-B와 함께 RDP, MIX를 20(< 0.85 mm), 40(< 0.425 mm), 60(< 0.25 mm), 80(< 0.18 mm), 100(< 0.15 mm) mesh 표준망체로 선별하여 composites 제조에 사용하였다.

Bio-composites의 내수성 향상을 위한 첨가제로 피마자유의 수소화반응으로 생산된 플레이크 형태의 hydrogenated castor oil(이하 HCO)를 Hebei Guanlang Biotechnology Co. Ltd. (Shijiazhuang, China)에서 구매하여 치수안정화제로 사용하였다. Composites 제

조용 주원료로 사용된 소수성 PLA와 친수성 목분 또는 수피분 간의 계면결합을 위한 첨가제로 다양한 관능기를 가진 단백질의 함량이 전건중량 대비 40% 정도인 동애등에(*Ptecticus tenabrifer*, black soldier fly, 이하 BSF) 분말을 ㈜그린데코(충남, 공주)에서 공급받아 사용하였다. HCO 및 BSF를 CYP-B와 동일한 방법으로 분쇄 및 선별하여 40 mesh > HCO & BSF > 60 mesh 분말을 첨가제로 사용하였다. 이와 함께 BSF로 조제한 단백질계 접착제(proteinaceous adhesive resins, 이하 PAR)를 계면결합제로 첨가하였다. 한편 치수안정화제 및 계면결합제로 각각 사용된 HCO와 PAR의 대조구로서 삼전순약공업(주)에서 생산한 maleic anhydride(98%, 이하 MAA)를 사용하였다.

2-2. 결합제 조제

단백질계 접착제 조제용 원료로 BSF를 가정용 믹서로 분쇄한 후, 60 mesh (< 0.25 mm) 표준망체를 통과한 분말을 사용하였다. BSF는 단백질 외에 15~20 wt%의 지방이 주요 성분이며, Fe, Ca, P, Zn과 같은 미네랄 등을 함유하고 있다[46]. BSF를 이용한 접착제 제조를 위하여 가수분해 반응을 통한 액화가 필요하며, 이를 위하여 수산화나트륨(이하 NaOH, 98.0%)과 수산(conc. 98%) 수용액을 이용하여 BSF를 가수분해하였다. 선행연구 결과를 통하여 선정된 5% 농도의 NaOH 수용액(500 mL)에 200 g의 BSF를 천천히 투입하였으며, 95±2.5 °C에서 240분간 반응시켜 BSF 알칼리 가수분해물(이하 BSF-AK)을 얻었다[47,48]. BSF-AK의 고형분 함량은 38±1%, pH는 12.8, 점도는 25 °C에서 500 m·Pa·s로 측정되었다. 한편, BSF-AK의 pH가 12 이상인 관계로 경화시간 단축을 위하여 경화제로 사용된 BSF 산 가수분해물(이하 BSF-AC)은 5% 농도의 수산 수용액(500 mL)에 BSF(150 g)를 천천히 투입한 후, 95±2.5 °C에서 약 30분간 반응시켜 조제하였다. BSF-AC의 고형분 함량은 20±2%, pH는 2.0으로 측정되었으며, 반응 종료 시점에 가수분해물이 진흙과 같은 형태로 변하여 점도 측정은 불가하였다. 단백질계 성분이 주성분인 접착제의 접착력 향상을 위하여 phenolic compounds가 주요 성분인 수피를 열수로 추출하여 BSF-AK 및 BSF-AC에 첨가하였다. 이를 위하여 일정한 크기로 파쇄된 낙엽송 수피를 95±2 °C의 열수에서 4시간 동안 일차적으로 반응시킨 후, 증발 과정을 통하여 농축된 가수분해물(hot water extractive of larch bark, 이하 LB-HE)을 얻었다. 이렇게 얻은 LB-HE의 고형분 함량은 38% 내외, 점도는 1,000 m·Pa·s 이상, pH는 5.4로 측정되었다.

접착제는 BSF-AK, BSF-AC 그리고 LB-HE를 혼합하여 조제하였는데 선행연구 결과를 통하여 BSF-AK/BSF-AC/LB-HE를 고형분 함량 기준 70 wt%/10 wt%/20 wt%로 조절하여 조제하였다. 한편, 접착제의 주성분이 단백질인 관계로 부패 가능성이 있어 5% 농도의 붕산나트륨 수용액을 조제한 후, 적용에 앞서 방부제로서 접착제에 15 drops를 첨가하였다. 이렇게 조제한 액상의 접착제를 동결건조기(Unifreez FD-8, Daihan Scientific, Co. Ltd., Wonju, South Korea)에 넣고 1주일간 가동시켜 고체상으로 변환시켰다. 이를 분쇄기(Fritsch Pulverisette 19, Idar-Oberstein, Germany)에 넣어 파쇄한 후, 얻은 60 mesh > PAR > 100 mesh 분말을 계면결합제로 사용하였다.

2-3. Bio-composites 제조

충전제, 치수안정화제 또는 계면결합제로 사용된 RDP, MIX, CYP-

B, BSF는 생산, 운송, 적용 공정 중에 수분의 흡착으로 composites의 물성에 영향을 미칠 수 있어 105 °C 오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 사용 전까지 지퍼백에 밀봉하여 보관하였다. PLA, 충전제, 계면결합제를 정해진 다양한 배합비에 따라 가정용 믹서에 넣은 후, 4시간 이상 회전시키면서 혼련하였는데 이 과정에서 발생하는 열을 이용하여 각 원료를 적절하게 혼합하였다. 시편 제조에 앞서 혼합 원료를 알루미늄 weighing dish에 담은 후, 진공오븐(DH.WOV03030, Daihan Scientific, Co. Ltd., Wonju, South Korea)에서 50 °C 그리고 50 mmHg로 30분간 감압하면서 재건조하였다.

시편 제조는 내열성 플라스틱인 teflon 판을 재단하여 200 mm × 20 mm × 5 mm 크기의 틀 4개를 가진 성형판을 실리콘 오일이 분사된 강철 plate 위에 놓은 후, 밀도 1 g/cm³에 맞추어 정해진 양의 원료를 각 틀에 채워 놓았다. 원료가 채워진 성형판 위에 다른 강철 plate를 올린 후, 이를 열압기로 옮겨 180 °C의 온도, 24 kg/cm²의 압력으로 12분간 열압을 실시하였다. 열압이 완료된 plate를 충분히 냉각시킨 후, 성형틀에서 시험편을 분리하였다. 각 조건마다 최소 3개의 시험편을 제작하였으며, 24시간 이상 항온항습실에 방치한 후, 물성 측정에 이용하였다.

2-4. 휨강도

본 연구는 제조한 bio-composites의 마루판 소재로서 적용 가능성을 확인하는 관계로 휨강도를 측정하였다. Composites의 크기는 길이 200 mm, 너비 20 mm, 그리고 두께 5 mm로 25 °C의 온도와 50% 습도의 항온항습실에 24시간 이상 보관한 후, ASTM D 790에 의거하여 Composites의 중앙 표면에 평균 10 mm/min 속도로 하중을 가하여 휨강도를 구하였다[49]. 종류별 Composites의 휨강도는 3개의 평균값과 오차에서 구하였다.

2-5. 치수안정성

Composite의 치수안정성은 국립산림과학원에서 고시한 “목재제품의 규격과 품질기준”의 WPC 기준에 의거하여 수분흡수율(moisture absorption, MAR) 및 길이선열팽창계수(length coefficient of thermal expansion, 이하 LCTE)로 측정하였다[50]. MAR 측정은 휨강도 측정이 끝난 composites를 길이 100 mm로 재단하여 사용하였다. 이 composites는 MAR 측정에 앞서 25 °C, 상대습도 65%의 항온항습실에 24시간 이상 방치한 후, 0.01 g 정확도의 저울로 중량(W1)을 측정하였다. 이 composites를 100±2.5 °C 열수가 담긴 수조에 5시간 침지하였는데 이때 composites가 수조 바닥 또는 다른 composites와 접촉하지 않도록 플라스틱 망으로 분리하였다. 열수 침수가 완료된 composites를 23 °C 냉수에 20분간 방치한 후, 표면의 물기를 종이타올로 완전히 제거한 후, 중량(W2)을 측정하였다. 이렇게 측정한 W1과 W2를 이용하여 MAR를 하기 공식에 대입하여 구하였다.

$$MAR(\%) = [(W2-W1)/W1] \times 100$$

W1 = 침수 전의 중량(g), W2 = 침수 후의 중량(g)

Composites의 치수안정성 평가를 위한 LCTE는 MAR 측정 방법과 동일하게 항온항습실에 24시간 방치한 composites의 길이(L0), 너비(W0), 두께(T0)를 먼저 측정하였다. 이를 영하 20 °C 냉동실에 72시간 방치한 후, 길이(L1), 너비(W1), 두께(T1)를 재측정하였다. 이 composites를 60 °C로 조절된 오븐에 6시간 방치한 후, 길이

(L2), 너비(W2), 두께(T2)를 다시 측정하였으며, 하기 공식을 이용하여 LCTE를 구하였다.

$$LCTE(1/°C) = [(L2-L1)/L0] \times 100$$

LCTE 측정에 사용된 composites의 냉동과 오븐 보관 이전 및 이후의 길이, 너비, 두께 변화율을 합산한 부피팽윤율(total volumetric swelling rate, 이하 TVS)을 구하여 제조 조건별 치수안정성을 비교 및 분석하였다.

2-6. 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, 과장범위(과상수)는 4,000~400 cm⁻¹로 조절하여 측정하였다.

2-7. 휘발성 유기화합물 방출량의 측정

Bio-composites에서 방출되는 폼알데하이드 양은 물성 평가를 통하여 최적 원료 조건으로 도출된 50 wt% PLA-1, 40 wt% CYP-B, 5 wt% HCO, 5 wt% PAR의 배합비로 제조한 composites (50 mm × 150 mm × 10 mm)를 KS M 1998에 따라 24시간 데시케이터법으로 측정하였다[51]. 또한 bio-composites에서 방출되는 휘발성 유기화합물을 조사하기 위하여 상기와 동일한 조건으로 제조한 composites (50 mm × 50 mm × 10 mm) 2개를 1 m³의 소형 챔버에 넣고, 온습도를 25 °C 및 50%로 24시간 유지한 후, 10분간 120 mL/min 유속으로 질소가스를 투입하여 챔버 내의 공기를 포집하였다. 이렇게 포집된 공기 내의 benzene, toluene, ethyl benzene, xylene, styrene 양을 TurboMatrix 350 ATD system (PerkinElmer, Shelton, USA)과 Clarus SQ8T Mass Spectrometer (PerkinElmer, Shelton, USA)에 연결된 Clarus 680 Gas Chromatograph로 측정하였다.

2-8. 실험설계 및 통계 분석

본 연구에서 조사된 실험 인자는 PLA의 종류(PLA-1, PLA-2, PLA-3), 충전제인 목분(RDP, MIX) 및 수피분(CYP-B)의 사용량, 계면결합제의 종류(CYP-B, BSF, PAR) 및 치수안정화제인 HCO 첨가량(2.5 wt%, 5 wt%) 등이 포함되었다. 각 3개의 composites 시편의 휨강도 및 치수안정성(MAR, LCTE, TVS) 결과를 토대로 인자에 따른 영향을 조사하였다. 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. PLA 종류

Fig. 1은 충전제 및 첨가제의 적용없이 PLA 만으로 제조한

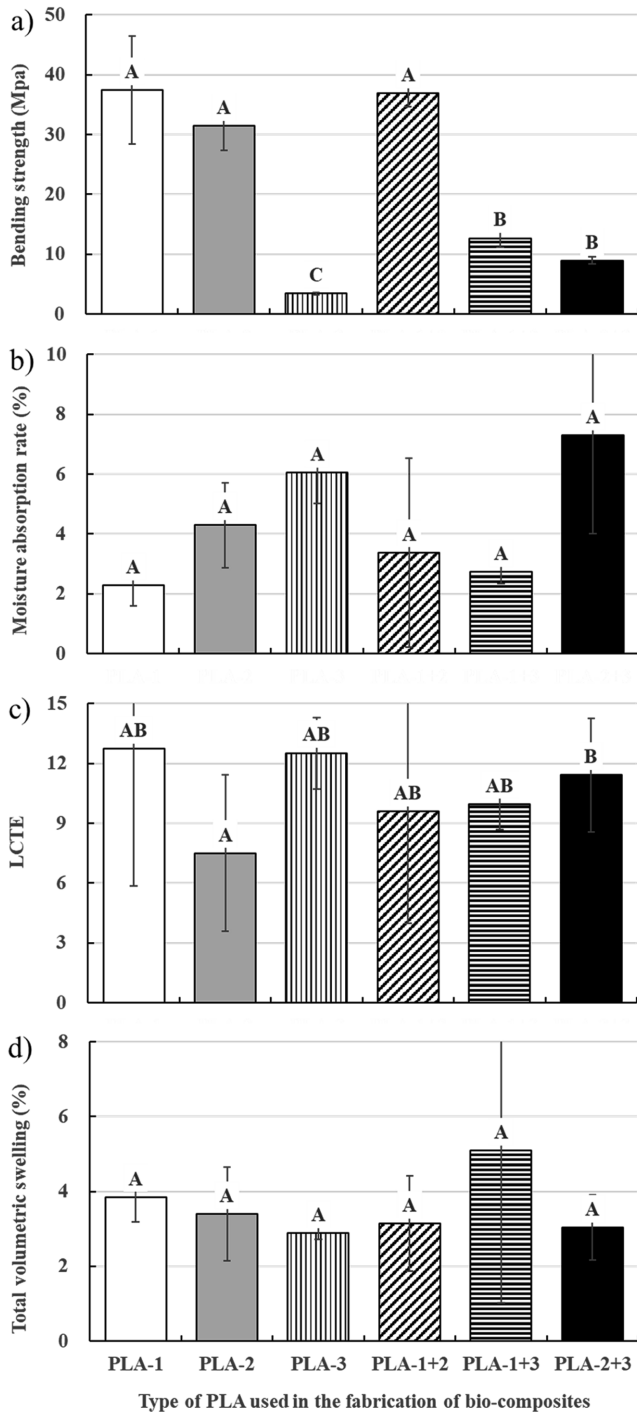


Fig. 1. Effect of the type of poly-lactic acid (PLA) on the a) bending strength; b) moisture absorption rate; c) length coefficient of thermal expansion (LCTE); and d) total volumetric swelling of composites fabricated with raw PLA (PLA-1), PLAs for injection (PLA-2) and extrusion (PLA-3) processes and its mixtures included 50 wt% of each PLA. Different capital letters over columns indicate significant difference at $p = 0.05$ (least significance difference test).

composites의 물성에 대한 PLA 종류의 영향을 나타낸 것이다. PLA-1, PLA-2 그리고 PLA-1과 PLA-2(이하 PLA-1+2)를 각각 50 wt% 혼합하여 제조한 composites의 휨강도가 PLA-1과 PLA-3(이하 PLA-1+3), PLA-2와 PLA-3(이하 PLA-2+3), PLA-3 만으로 제조한 것보

다 높았다. 이 결과로부터 압출용 PLA-3의 단독 또는 혼합 사용이 composites 휨강도에 부정적인 영향을 미친다는 것을 확인하였다. LCTE의 경우, PLA-2만으로 제조한 composites가 PLA-2+3보다 낮았으며($p=0.04$), 그 외에는 차이가 없었다. 반면 MAR 및 TVS는 PLA의 종류 및 혼합조건에 의한 영향을 받지 않았다. 결과를 종합하면, 사출용 PLA-1, PLA-2 또는 PLA-1+2가 composites 제조에 적합할 것으로 판단되나, PLA-2가 수입산 PLA-1을 국내에서 사출용으로 재가공한 관계로 단가가 PLA-1보다 높아 본 연구에서 bio-composites 제조용 주원료로 PLA-1만을 사용하는 것으로 결정하였다.

3-2. 충전제의 종류

PLA-1(67.5wt%, 65 wt%)에 충전제(30 wt%)로 목분(RDP, MIX) 또는 수피분(CYP-B) 그리고 bio-composites의 내수성 향상을 위하여 첨가제(2.5 wt%, 5 wt%)로 천연 왁스인 HCO를 적용하여 제조한 composites의 휨강도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 PLA-1만으로 제조한 composites보다 크게 낮았는데 이는 친수성의 목분 또는 수피분이 composites 내에서 소수성의 PLA와 화학적으로 결합하지 않아 나타난 결과이다[52]. 한편, PLA-1에 충전제로 MIX와 함께 제조한 composites(이하 PLA-1/MIX)의 휨강도는 RDP와 함께 제조한 composites(이하 PLA-1/RDP)보다 낮았는데 이는 MIX를 구성하는 목분의 형상 차이에서 기인한 결과로 추정된다. 즉 MIX는 RDP와 비교하여 중형비가 낮은 목분의 구성비가 높아 휨강도가 낮았던 것으로 판단된다[45].

MAR의 경우, 내수성 개선을 위하여 전체 composites 중량 대비 2.5 wt 및 5 wt%의 HCO를 첨가제로 적용하였음에도 불구하고 충전제로 사용된 친수성의 목분 및 수피분으로 PLA-1만으로 제조한 것보다 높았다(Fig. 2). 한편, 충전제의 종류에 따른 MAR의 차이는 없었다. 따라서 PLA-기반 bio-composites 제조에 있어 MAR 개선을 위한 추가 연구 필요성이 제기되었으며, 하기에서 이와 관련한 내용을 서술할 예정이다. MAR 결과와 반대로 composites의 LCTE와 TVS는 충전제의 사용으로 크게 개선되었는데 이는 목질 섬유소계 충전제의 사용에 의한 당연한 결과이다. 한편, 충전제의 종류에 따른 LCTE 및 TVS의 차이는 없었다. 이 결과를 토대로 RDP와 CYP-B가 PLA를 이용한 composites 제조에 있어 충전제로 적합할 것으로 생각한다.

3-3. Hydrogenated castor oil의 첨가량

PLA와 목분 또는 수피분으로 제조한 bio-composites의 MAR 개선을 위하여 피마자유의 수소화(hydrogenation) 반응을 통하여 생산된 왁스인 HCO를 첨가제로 적용하여 composites를 제조하였는데 이 과정에서 HCO의 첨가량이 composites 물성에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 목분 및 수피분의 종류와 상관없이 HCO 첨가량을 2.5 wt%에서 5 wt%로 증가시켰을 때, MAR, LCTE, TVS는 모두 차이가 없었다. 또한 RDP 및 MIX로 제조한 composites의 휨강도도 HCO 첨가량의 증가에 의한 영향은 없었으나(RDP: $p=0.34$; MIX: $p=0.89$), PLA-1과 CYP-B를 혼합하여 제조한 composites(이하 PLA-1/CYP-B)에서는 증가하였다($p=0.04$). 이 결과는 CYP-B와 HCO 간의 상호 작용으로 인하여 휨강도가 증가하였다는 것을 의미하며, 따라서 첨가제로 HCO 외에 다양한 종류의 첨가제가 휨강도에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과는 다음 절에서 설명하였다.

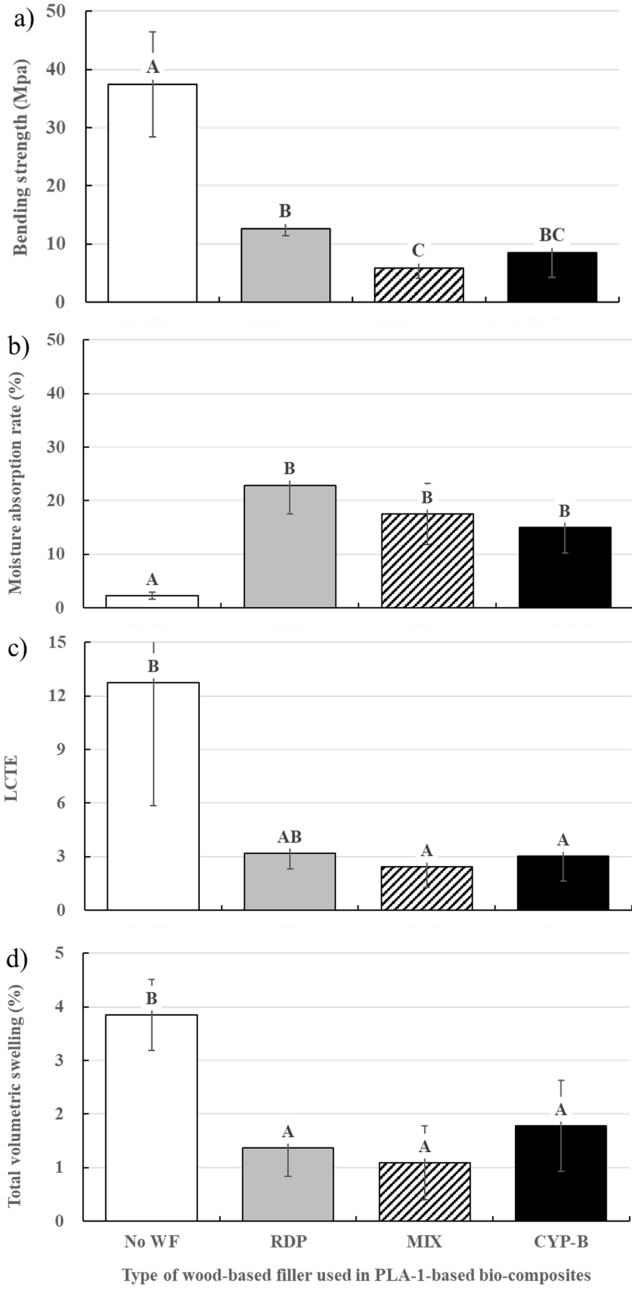


Fig. 2. Effect of the type of lignocellulosic filler (WF) on the a) bending strength; b) moisture absorption rate; c) length coefficient of thermal expansion (LCTE); and d) total volumetric swelling of bio-composites fabricated with PLA-1 (67.5 wt%, 65 wt%), radiata pine (RDP), hardwood scrub (MIX) or cypress bark (CYP-B) flour as a filler (30 wt%) and HCO as a dimensional stabilizer (2.5 wt%, 5 wt%). Different capital letters over columns indicate significant difference at $p = 0.05$ (least significance difference test).

3-4. 계면결합제의 종류

상기 PLA-1과 목분 또는 수피분에 HCO를 치수안정화제로 적용하여 제조한 composites의 물성 측정 결과를 토대로 60 wt%의 PLA-1, 30 wt%의 RDP 또는 MIX, 5 wt%의 HCO의 적용과 함께 물성 개선을 위한 계면결합제로 5 wt%의 PAR, BSF 또는 CYP-B를 추가로 적용하여 composites를 제조하였으며, 이의 물성을 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. PLA-1과 RDP로 제조한 composites(이하

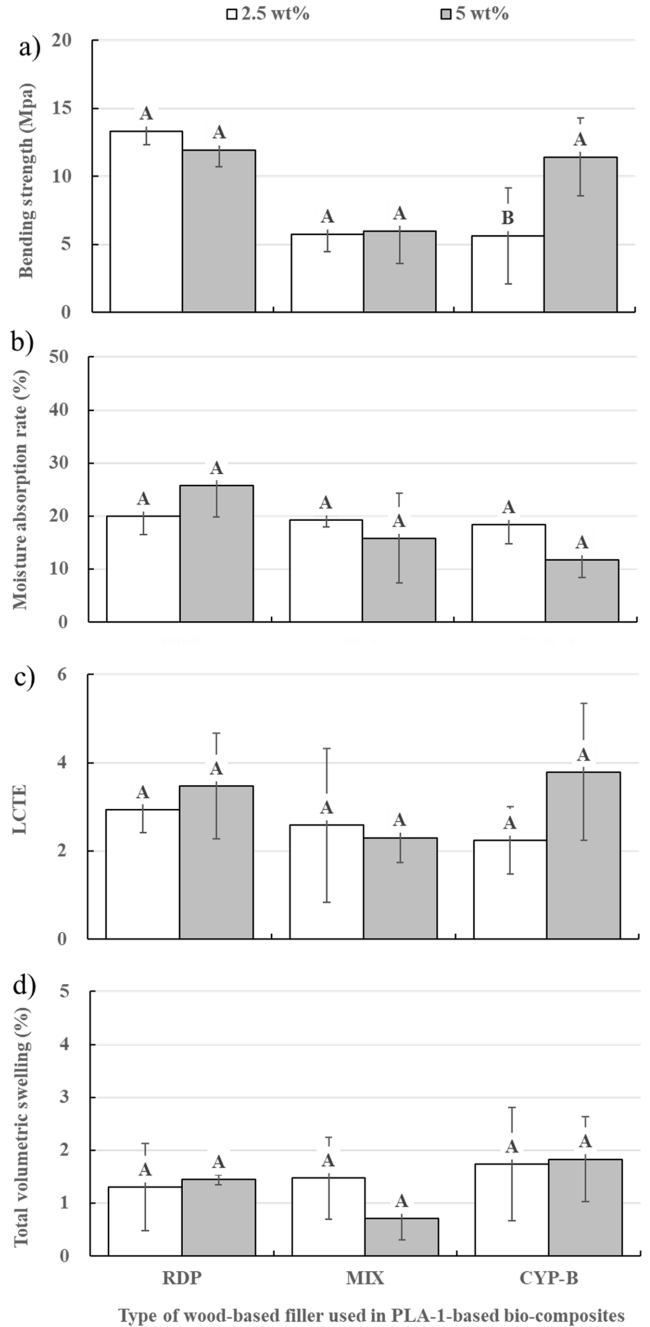


Fig. 3. Effect of the content (2.5 wt%, 5 wt%) of hydrogenated castor oil used as a dimensional stabilizer on the a) bending strength; b) moisture absorption rate; c) length coefficient of thermal expansion (LCTE); and d) total volumetric swelling of bio-composites fabricated with PLA-1 (67.5 wt%, 65 wt%) and radiata pine (RDP), hardwood scrub (MIX) or cypress bark (CYP-B) flour as a filler (30 wt%). Different capital letters over columns indicate significant difference at $p = 0.05$ (least significance difference test).

PLA-1/RDP)의 경우, 무첨가제, CYP-B, PAR, BSF 그리고 WPC 생산 공정에서 계면결합제로 사용되고 있는 MAA를 적용하여 제조한 composites 순으로 휨강도가 낮았으나, PAR 및 CYP-B의 적용 그리고 무첨가제(이하 No IB)로 제조한 composites 간에는 차이가 없었다(No IB & PAR: $p=0.06$; No IB & CYP-B: $p=0.24$; PAR & CYP-B: $p=0.45$). 그러나 무첨가제 PLA-1/RDP는 PLA-1의 구성

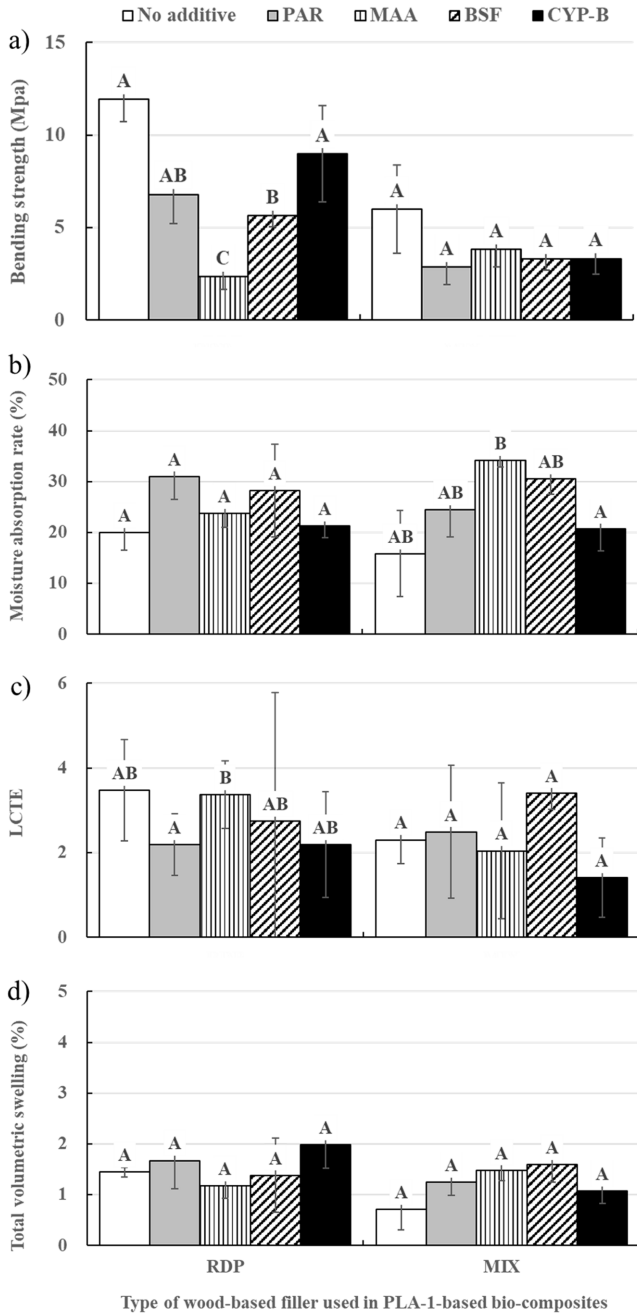


Fig. 4. Effect of the type of interfacial binder (proteinaceous adhesive resin, PAR; maleic anhydride, MAA; black soldier fly, BSF; cypress bark, CYP-B) of 2.5 wt% or 5 wt% on the a) bending strength; b) moisture absorption rate; c) length coefficient of thermal expansion (LCTE); and d) total volumetric swelling of bio-composites fabricated with PLA-1 (67.5 wt%, 65 wt%) and radiata pine (RDP) or hardwood scrub (MIX) flour as a filler (30 wt%). Different capital letters over columns indicate significant difference at $p = 0.05$ (least significance difference test).

비(65 wt%)가 계면결합제를 첨가하여 제조한 PLA-1/RDP(60 wt%)보다 높아 휨강도가 증가한 것으로 판단된다. 따라서 계면결합제 중에 CYP-B 및 PAR가 BSF 및 MAA보다 휨강도 증가에 긍정적인 영향을 미쳤는데 CYP-B는 중형비가 큰 섬유 형태의 인피 섬유가 많아 나타난 결과로 추정된다[45]. PAR의 경우, Fig. 5(a)에

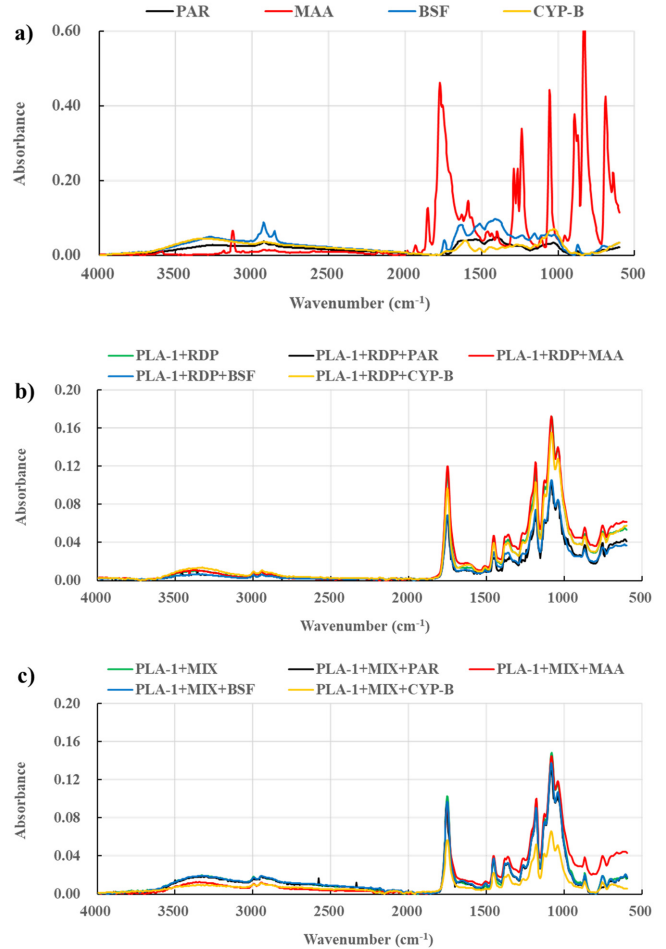


Fig. 5. FT-IR spectrum of a) proteinaceous adhesive resin (PAR), maleic anhydride (MAA), black soldier fly (BSF) and cypress bark (CYP-B) as interfacial binders, b) composites of 60 wt% poly-lactic acid (PLA)+30 wt% radiata pine (RDP)+5 wt% hydrogenated castor oil (HCO) as a dimensional stabilizer+5 wt% PAR, MAA, BSF or CYP-B and c) 60 wt% PLA-1+30 wt% hardwood scrub (MIX)+5 wt% HCO+5 wt% PAR, MAA, BSF or CYP-B.

서 보는 바와 같이 MAA보다 PLA-1 또는 RDP 간에 화학적 결합에 이용될 수 있는 관능기가 적음에도 불구하고 BSF의 알칼리 및 산 가수분해물이 상호 반응하며 생성된 PAR prepolymer가 PLA-1 및 RDP 계면에 존재하는 관능기와 화학적으로 결합하여 휨강도가 증가한 것으로 생각한다[8]. PAR과 PLA-1 또는 RDP 간의 결합은 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 PLA-1/RDP보다 PLA-1/RDP에 PAR를 첨가하여 제조한 composites(이하 PLA-1/RDP/PAR)에서 단백질을 구성하는 아미노산의 관능기인 amine(C-H stretching, 2,900 cm⁻¹) 및 amide(C=O stretching, 1,700 cm⁻¹)의 낮은 흡광도로부터 확인할 수 있었다[53]. 계면결합제의 첨가량이 composites 전체 중량 대비 5 wt%로 제한된 관계로 FT-IR diagram에서 흡광도의 차이를 명확하게 확인할 수 없었으나, amide기(1,651~1,751 cm⁻¹) 및 amine기(2,851~2,947 cm⁻¹) 범위에 대한 PLA-1/RDP의 흡광도는 각각 0.01~0.11 및 0.005~0.009인 반면 PLA-1/RDP/PAR에서는 0.01~0.07 및 0.004~0.006으로 조사되어 양 성분 간의 결합을 추정할 수 있었다. 한편 PLA-1/RDP에 MAA를 첨가하여 제조한 composites의 낮은 휨강도는 높은 취성(brittleness)에서 기인한 결과로 사료된

다[54]. 반면 PLA-1과 MIX를 혼합하여 제조한 composites(PLA-1/MIX)의 휨강도는 계면결합제의 적용 여부 및 종류에 영향을 받지 않았다(Fig. 4). 이는 FT-IR 분석(Fig. 5(c))을 통하여 PLA-1/MIX와 PLA-1/RDP와 PLA-1/RDP/ PAR 간의 흡광도 차이가 PLA-1/RDP와 PLA-1/RDP/ PAR보다 적었다는 점에서 화학적 결합에 사용된 PAR의 관능기가 RDP보다 많지 않다고 추정되며, 결과적으로 PLA-1/MIX의 강도는 PAR의 첨가보다 MIX 형상의 높은 영향에서 나타난 결과라 생각된다[45,55]. 결과를 종합하면, 계면결합제로 PAR이 PLA-1 또는/그리고 RDP 간의 계면 결합에 기여하여 휨강도 향상에 영향을 미쳤던 것으로 생각한다.

PLA-1/RDP의 MAR는 계면결합제의 적용 및 종류에 따른 차이가 없었으나, PLA-1/MIX에서는 MAA보다 CYP-B를 적용하여 제조한 composites에서 낮았다. 또한 PLA-1/MIX의 LCTE는 계면결합제의 종류에 따라 차이가 없었으나, PLA-1/RDP의 경우 MAA보다 PAR을 적용하여 제조한 composites에서 낮았다. 이와 같은 결과는 composites 내에서 CYP-B 및 PAR이 각각 MIX 및 RDP와 상호 작용한다는 것을 의미한다. 반면 TVS는 충전제의 종류와 상관없이 계면결합제의 적용 및 종류의 영향을 받지 않았다. 결과를 종합하면, 치수안정화제로 5 wt% HCO에 추가로 5 wt% PAR 또는 CYP-B를 계면결합제로 적용하는 것이 PLA-1과 RDP를 이용한 composites의 최적 제조 조건으로 판단된다.

3-5. PLA와 충전제의 배합비

상기 composites의 물성 분석 결과를 토대로 첨가제로 PAR과 HCO의 적용량을 각각 5 wt%로 고정하고, PLA-1 양을 60 wt%, 50 wt%, 40 wt% 그리고 충전제(RDP, MIX, CYP-B) 양을 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%로 조절하여 composites를 제조하고, 이에 대한 물성을 조사하였다(Fig. 6). PLA-1/RDP의 휨강도는 PLA-1과 RDP의 배합비에 영향을 받지 않았으나, PLA-1/MIX에서는 60 wt%/30 wt% 및 50 wt%/40 wt%보다 40 wt%/50 wt%의 배합비로 제조한 composites에서 높았다. 이는 예상과 반대의 결과로 composites 제조 및 강도 측정에 있어 오류에 의한 결과라 추정된다. PLA-1/CYP-B의 휨강도는 PLA-1/MIX와 반대로 40 wt%/50 wt%보다 60 wt%/30 wt% 및 50 wt%/40 wt%에서 높았으며, 그 측정치는 PLA-1/RDP 및 PLA-1/MIX의 모든 조건에서 제조한 composites의 휨강도를 크게 상회하였다. 이는 CYP-B의 형상 차이에서 기인한 결과라 추정된다. 즉 RDP와 MIX는 각각 직사각형 또는 정사각형 형상의 원료가 차지하는 비중이 높았으나, CYP-B는 중형비가 높은 섬유 형상의 원료가 상대적으로 많아 휨강도 향상에 기여한 것으로 판단된다[45].

PLA-1/RDP 및 PLA-1/MIX의 MAR는 전체 원료에서 RDP 또는 MIX 양이 증가함에 따라 증가하였다(Fig. 6). 반면 PLA-1/CYP-B의 경우 원료의 배합비와 상관없이 전체적으로 RDP 또는 MIX로 제조한 composites보다 낮은 MAR를 나타내었는데 이는 목분과 비교하여 수피분의 높은 내수성에서 기인한 결과이다[56]. 그러나 PLA-1/CYP-B의 MAR는 composites 제조에 사용된 원료의 배합비에 따른 차이도 없었다. 이와 유사하게 PLA-1/RDP 및 PLA-1/MIX의 LCTE는 배합비에 따른 차이가 없었다. 한편 PLA-1/CYP-B에서 60 wt%/30 wt%보다 50 wt%/40 wt% 또는 40 wt%/50 wt% 배합비로 제조한 composites의 LCTE가 낮았다. 반면 TVS는 충전제의 종류 및 PLA-1과 충전제의 배합비에 따른 차이가 없었다. 결과를 종합하면, 충전제로 CYP-B 그리고 PLA-1과 CYP-B의 배합비를

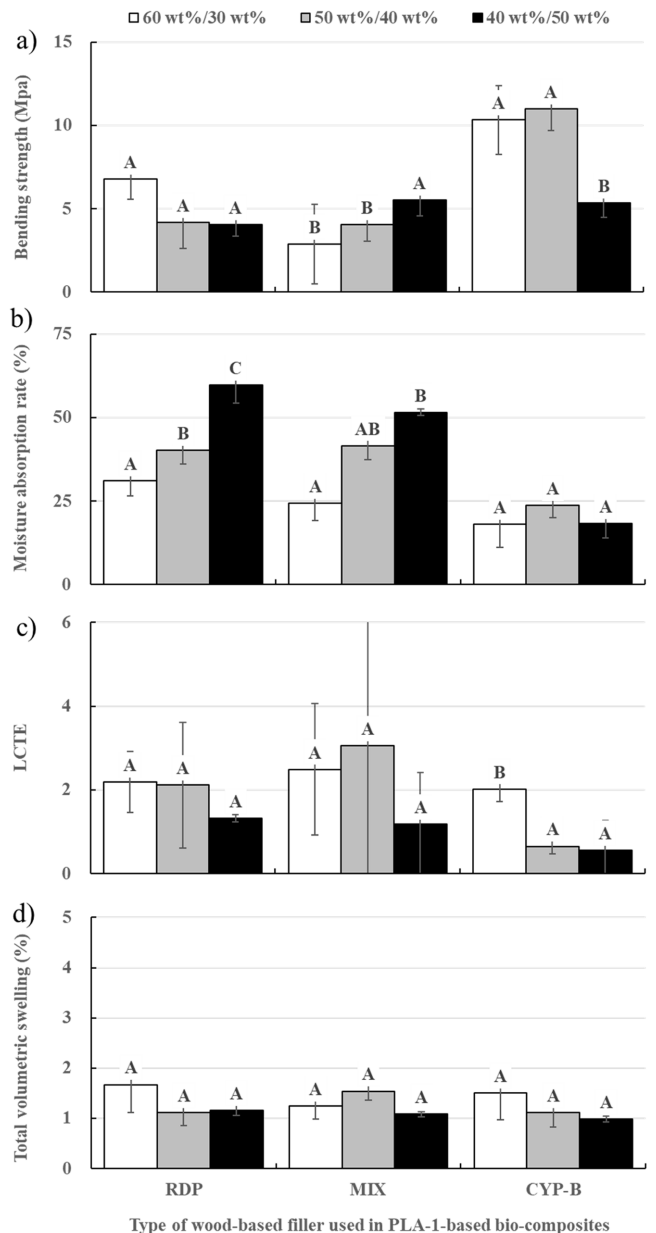


Fig. 6. Effect of the weight ratio of PLA to lignocellulosic filler (RDP, MIX, CYP-B) on the a) bending strength; b) moisture absorption rate; c) length coefficient of thermal expansion (LCTE); and d) total volumetric swelling of bio-composites fabricated with PLA-1 (60 wt%, 50 wt%, 40 wt%) and lignocellulosic filler (30 wt%, 40 wt%, 50 wt%) with 5 wt% hydrogenated castor oil and 5 wt% proteinaceous adhesive resin as interfacial binders. Different capital letters over columns indicate significant difference at p = 0.05 (least significance difference test).

각각 50 wt% 및 40 wt%로 조절하는 것이 composites 제조를 위한 최적 제조 조건으로 판단된다.

상기 배합비 조건에서 첨가제로 사용된 HCO와 PAR의 적용량이 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 5 wt% PAR와 5 wt% HCO (이하 5 wt%/5 wt%) 또는 10 wt% HCO(이하 0 wt%/10 wt%)만을 적용하여 composites를 제조하였으며, 이의 물성을 비교한 결과는 Fig. 7과 같다. PLA-1/CYP-B에 첨가제로 5 wt%/5 wt%로 제조한 composites의 휨강도가 0 wt%/10 wt%로 제조한 composites보다

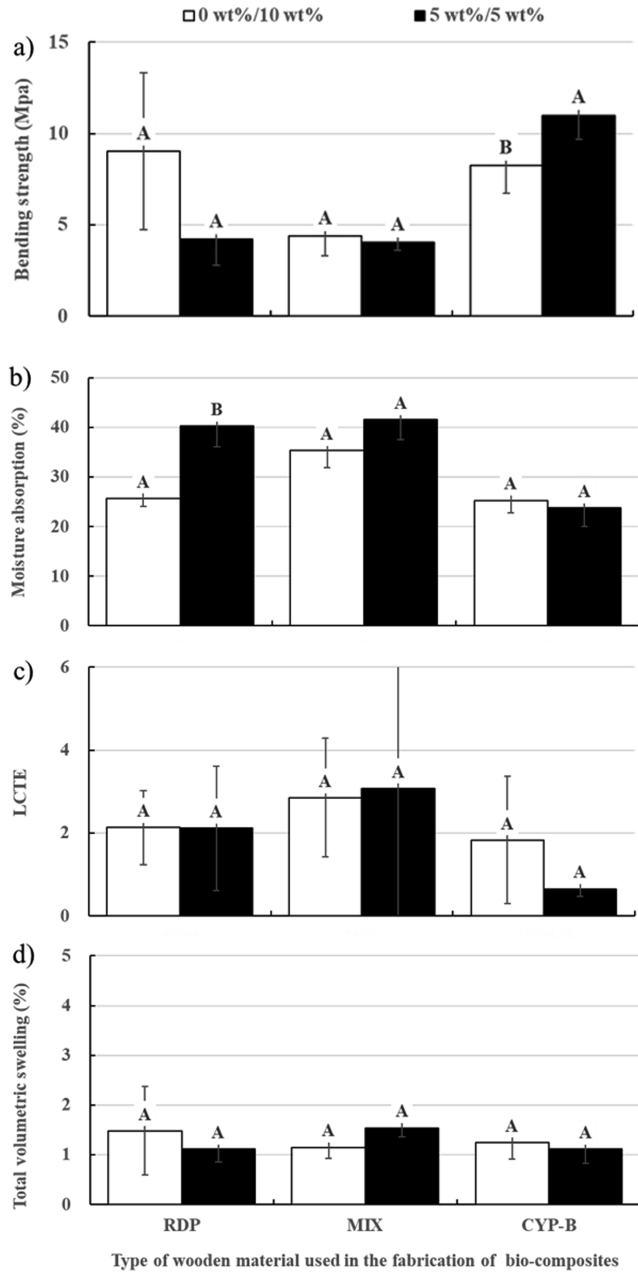


Fig. 7. Effect of the weight ratio of proteinaceous adhesive resin (PAR) to hydrogenated castor oil (HCO) used as interfacial binders on the a) bending strength; b) moisture absorption rate; c) length coefficient of thermal expansion (LCTE); and d) total volumetric swelling of bio-composites fabricated with 50 wt% PLA-1 and 40 wt% lignocellulosic filler (RDP, MIX, CYP-B). Different capital letters over columns indicate significant difference at $p = 0.05$ (least significance difference test).

높았는데 이 결과는 PAR이 계면결합 향상을 영향을 미쳤다는 것을 의미한다. 한편 PLA-1/RDP에 첨가제로 5 wt%/5 wt%로 제조한 composites의 MAR는 왁스인 HCO 첨가량의 증가로 0 wt%/10 wt%로 제조한 composites보다 높았으나, PLA-1/CYP-B에서는 차이가 없었다. 이 외의 PLA-1/RDP, PLA-1/MIX, PLA-1/CYP-B의 모든 물성은 HCO 적용량의 증가(5 wt%에서 10 wt%) 및 PAR 적용 여부에 영향을 받지 않았다. 한편, 충전제별 물성을 비교한 결과를 보면, PLA-1/CYP-B의 휨강도, MAR, LCTE가 PLA-1/RDP와 PLA-1/

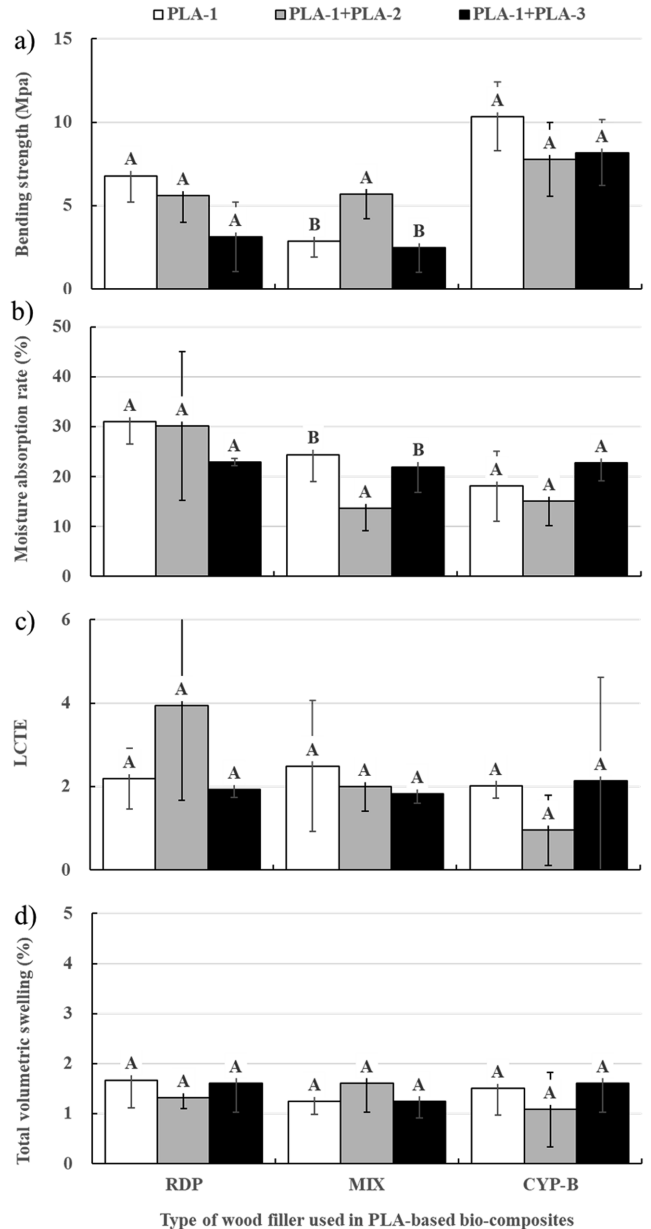


Fig. 8. Effect of the PLA type on the a) bending strength; b) moisture absorption rate; c) length coefficient of thermal expansion (LCTE); and d) total volumetric swelling of bio-composites fabricated with 50 wt% raw poly-lactic acid (PLA-1) and/or PLAs for injection (PLA-2) and extrusion (PLA-3), 40 wt% linocellulosic filler [radiata pine (RDP), hardwood scrub (MIX), cypress bark (CYP-B)], 5 wt% proteinaceous adhesive resin (PAR) and 5 wt% hydrogenated castor oil (HCO) used as interfacial binders. Different capital letters over columns indicate significant difference at $p = 0.05$ (least significance difference test).

MIX보다 우수하였다. 따라서 50 wt% PLA-1, 40 wt% CYP-B에 첨가제로 5 wt% PAR 그리고 5 wt% HCO로 제조한 composites가 최적의 배합 조건인 것을 확인할 수 있었다.

3-6. 충전제별 PLA의 종류

PLA만으로 제조한 composites의 물성에 PLA 종류가 미치는 영향을 분석한 결과를 보면, PLA-1, PLA-2, PLA-1+2를 혼합하여 제

조한 composites의 휨강도와 LCTE가 PLA-3 및 PLA-1+3를 PLA-2+3보다 우수하였다(Fig. 1). 이 결과를 토대로 충전제별로 PLA 종류가 composites의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 50 wt% PLA-1, PLA-1+2, PLA-1+3에 40 wt% RDP, MIX, CYP-B 그리고 5 wt% HCO와 5 wt% PAR를 혼합하여 composites를 제조한 후, 이에 대한 물성을 평가한 결과는 Fig. 8과 같다. RDP 및 CYP-B와 함께 제조한 composites의 모든 물성은 PLA 종류의 영향을 받지 않았다. 반면 MIX로 제조한 composites의 경우, LCTE와 TVS는 영향을 받지 않았으나, 휨강도와 MAR는 PLA-1 및 PLA-1+3보다 PLA-1+2에서 높았다. 이 결과로부터 PLA-2와 MIX 간의 계면결합을 추정할 수 있었다. 그러나 CYP-B를 이용하여 제조한 composites의 휨강도, MAR, LCTE가 RDP 및 MIX보다 전반적으로 우수하여 bio-composites 제조에 있어 PLA에 충전제로 CYP-B를 사용하는 것으로 결정하였다.

3-7. Hydrogenated castor oil의 적용량

Bio-composites 제조에 있어 충전제로 CYP-B 그리고 계면결합제로 PAR의 적용량을 각각 30 wt%와 5 wt%로 고정하고, PLA-1 (65 wt%, 62.5 wt%, 60 wt%, 57.5 wt%, 55 wt%, 52.5 wt%, 50 wt%)과 치수안정화제로 적용된 HCO(0 wt%, 2.5 wt%, 5 wt%, 7.5 wt%, 10 wt%, 12.5 wt%, 15 wt%)의 양을 각각 조절하여 composites를 제조하였는데 이는 HCO 첨가량이 composites의 강도 및 치수안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수행하였다(Fig. 9). 휨강도는 HCO 적용량이 5 wt%(p=0.11), 7.5 wt%(p=0.08), 10 wt%(p=0.10)에서 HCO를 첨가하지 않고 제조한 composites와 차이가 없었으나, 2.5 wt%(p<0.01), 12.5 wt%(p=0.03), 15 wt%(p=0.04) 조건에서는 낮았다. MAR도 2.5 wt%, 10 wt%, 12.5 wt%의 HCO를 적용하여 제조한 composites에서 HCO없이 제조한 것보다 높았으나(p=0.04), 5 wt%, 7.5 wt%, 15 wt%의 HCO 적용량에서 차이가 없었다(Fig. 9). 따라서 HCO의 적용량을 5 wt%, 7.5 wt% 또는 10 wt%로 조절하는 것이 휨강도 측면에서 적절한 양으로 생각한다.

또한 HCO를 적용하여 제조한 composites의 MAR는 적용량에 따른 차이가 없었다. LCTE의 경우, HCO 적용 여부 및 대부분의 적용량 간에는 차이가 없었으나, 60 wt% PLA-1과 10 wt% HCO로 제조한 composites에서 65 wt% PLA-1과 5 wt% HCO로 제조한 composites보다 낮았다(p=0.01). 반면 TVS는 HCO의 적용 여부 및 적용량의 영향을 받지 않았다. 이 결과를 토대로 bio-composites 제조에 있어 5 wt% 또는 7.5 wt%의 HCO를 치수안정화제로 적용하는 것이 최적 조건이라 판단된다.

3-8. 휘발성 유기화합물 방출량

상기 연구 결과를 토대로 50 wt% PLA-1, 40 wt% CYP-B, 5 wt%

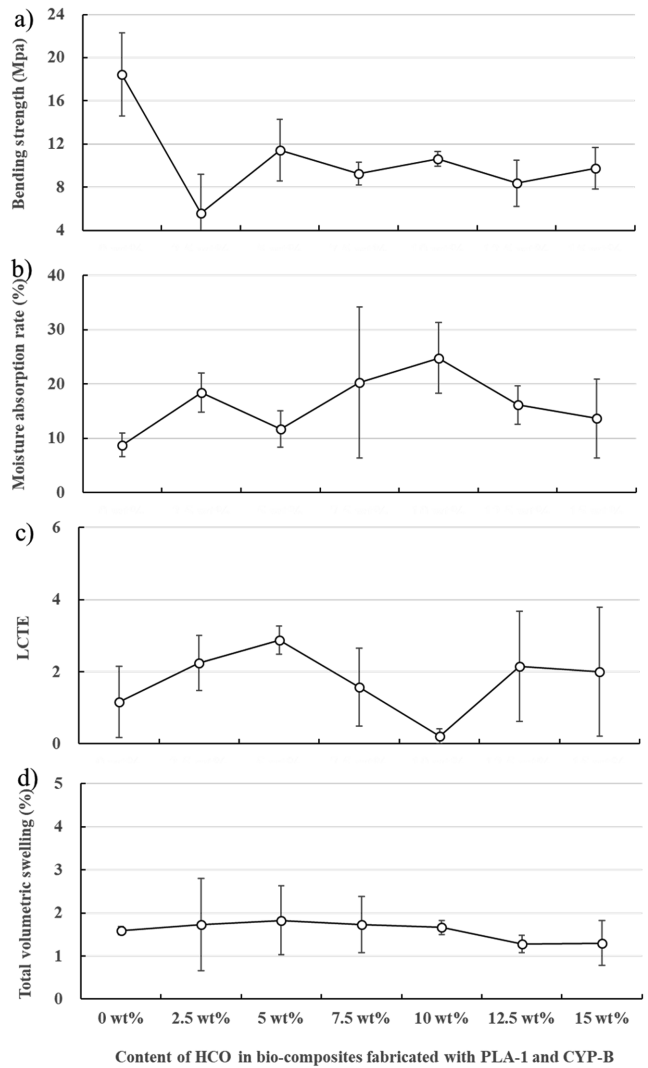


Fig. 9. Effect of the content of hydrogenated castor oil (HCO) used as a dimensional stabilizer on the a) bending strength; b) moisture absorption rate; c) length coefficient of thermal expansion (LCTE); and d) total volumetric swelling of bio-composites fabricated with raw poly-lactic acid (70 wt%, 67.5 wt%, 65 wt%, 62.5 wt%, 60 wt%, 57.5 wt% and 55 wt% PLA-1), 30 wt% cypress bark (CYP-B), HCO (0 wt%, 2.5 wt%, 5 wt%, 7.5 wt%, 10 wt%, 12.5 wt% and 15 wt%), and 5 wt% proteinaceous adhesive resin as an interfacial binder.

PAR 그리고 5 wt% HCO의 배합 조건으로 제조된 bio-composites에서 방출되는 폼알데하이드량은 0 mg/L로 측정되었으며, 이 측정치는 환경부의 실내공기질 관리법 시행규칙에서 건축자재의 오염물질 방출 기준(<0.02 mg/(m²·h))을 만족하였다. 이와 같이 폼알

Table 1. Content of volatile organic compounds emitted from the bio-composites fabricated with 50 wt% raw poly-lactic acid (PLA-1), 40 wt% cypress bark (CYP-B) as a filler, 5 wt% proteinaceous adhesive resin (PAR) as an interfacial binder and 5 wt% hydrogenated castor oil (HCO) as a dimensional stabilizer (unit: mg/(m²·h))

	TVOC ²	Benzene	Toluene	Ethyl benzene	m, p-Xylene	Styrene	o-Xylene
Bio-composites	0.9±1.2	ND ³	ND ³	0.4±0.7	0.7±1.4	ND ³	ND ³
PEBM ¹ standard	< 4.0	-	< 0.08	-	-	-	-

¹“Standards for pollutant emissions from building materials (PEBM)” in the “Regulations of the act on the control of indoor air quality” designated by the Ministry of Environment of the Republic of Korea.

²Total volatile organic compounds.

³Below detection limit.

테하이드가 검출되지 않은 이유는 composites 제조에 사용된 원료에서 기인한 결과이다.

Table 1은 폼알데하이드 방산량 측정에 사용된 동일한 종류의 composites에서 방출되는 휘발성 유기화합물(이하 VOC)을 측정된 결과이다. 총휘발성 유기화합물(TVOC) 및 toluene의 방출량은 환경부의 “실내공기질 관리법 시행규칙” 내의 “건축자재의 오염물질 방출 기준”보다 낮았으며, 그 외의 benzene, ethyl benzene, xylene, styrene은 검출되지 않거나, 매우 낮은 농도치를 나타내었다. 따라서 마루판을 비롯한 실내 공간에 다양한 제품용 소재(인테리어재, 가구재 등)로 적용이 가능할 것으로 생각한다.

4. 결 론

PLA에 목질계 섬유소-기반 충전제와 지방산-기반 치수안정화제, 단백질-기반 계면결합제를 혼합하여 제조한 bio-composites의 휨강도, MAR, LCTE, TVS에 대한 측정을 통하여 단백질-기반 계면결합제의 적용 가능성과 composites 제조를 위한 최적 조건을 조사하였다. 이 결과를 토대로 확인한 내용은 아래와 같다.

(1) 압출용 PLA보다 사출용 PLA만으로 제조한 composites의 휨강도 및 LCTE가 우수하였으며, 구매단가를 고려하여 PLA-1을 bio-composites 제조용 원료로 사용하였다.

(2) PLA-1에 충전제로 RDP, MIX 또는 CYP-B의 첨가로 composites의 휨강도 및 MAR는 저하되었으나, LCTE와 TVS는 개선되었다. Composites의 물성을 충전제별로 비교하였을 때, PLA-1/RDP 및 PLA-1/CYP-B의 휨강도가 PLA-1/MIX보다 높았다.

(3) 치수안정화제로 사용한 HCO의 함량이 composites의 물성에 미치는 영향을 분석한 결과, PLA-1과 CYP-B에 5 wt%의 HCO를 첨가하여 제조한 composites의 휨강도가 2.5 wt% HCO를 첨가하여 제조한 것보다 높았다. 이를 제외하고 CYP-B, RDP, MIX로 제조한 composites의 모든 물성은 HCO 함량에 따른 차이가 없었다.

(4) 계면결합제의 종류별 물성을 비교한 결과를 보면, 휨강도는 PLA-1/RDP에서 무결합제, CYP-B, PAR을 첨가하여 제조한 composites에서 높았으며, MAA로 제조한 composites에서 가장 낮았다. 이와 유사하게 LCTE는 MAA보다 PAR를 첨가하여 제조한 composites에서 낮았다. MAR의 경우, PLA-1/RDP에서는 계면결합제별 차이가 없었으나, PLA-1/MIX에서는 MAA보다 CYP-B가 효과적인 것으로 조사되었다. 반면 PLA-1/RDP에서 MAR와 TVS, PLA-1/MIX에서 휨강도, LCTE, TVS는 계면결합제의 영향을 받지 않았다.

(5) PLA-1/CYP-B의 휨강도, MAR, LCTE는 PLA-1/RDP 및 PLA-1/MIX보다 우수하였으며, 특히 50 wt% PLA-1/40 wt% CYP-B에서 최적인 것으로 나타났다. 이 배합비에서 계면결합제로서 5 wt% PAR의 첨가는 PLA-1/CYP-B의 휨강도를 증가시켰다.

(6) PLA-1/CYP-B에 PAR와 HCO를 첨가하여 제조한 composites에서 CYP-B 및 PAR의 배합비를 각각 30 wt%와 5 wt%로 고정하고 HCO의 적용량에 따라 PLA-1의 배합비를 조절하여 제조한 composites의 물성을 보면, 휨강도는 5 wt%, 7.5 wt%, 10 wt% 그리고 MAR는 5 wt%, 7.5 wt%, 15 wt%의 HCO 적용량에서 HCO없이 제조한 composites와 차이가 없었다. 그러나 LCTE는 60 wt% PLA-1, 30 wt% CYP-B, 5 wt% PAR, 5 wt% HCO보다 55 wt% PLA-1, 30 wt% CYP-B, 5 wt%

PAR, 10 wt% HCO 배합비로 제조한 composites에서 낮았으나, 다른 배합비 조건에서는 차이가 없었다. 반면 TVS는 HCO의 적용 여부 및 적용량에 영향을 받지 않았다.

결과를 종합하면, 50 wt% PLA-1에 충전제로 40 wt% CYP-B, 치수안정화제로 5 wt% HCO, 계면결합제로 5 wt% PAR이 composites 제조를 위한 최적 조건인 것으로 조사되었다. 이 조건에서 제조한 composites는 국립산림과학원에서 고시한 목재-플라스틱 composites의 LCTE($<6.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) 및 폼알데하이드 방산량($<1.5 \text{ mg/L}$) 기준을 만족하였으며, 휨강도 및 MAR는 WPC 생산에 있어 계면결합제로 사용되고 있는 MAA로 제조한 composites보다 우수하였다. 따라서 국립산림과학원의 WPC 기준에서 요구되는 나머지 항목에 대한 품질 기준을 만족할 경우 다양한 용도의 생분해성 플라스틱 소재로 활용이 가능할 것으로 기대된다. 또한 인체 및 환경 유해성이 있는 고가의 합성 계면결합제인 MAA에 대한 무독성의 단백질-기반 계면결합제의 대체 가능성을 제시함과 동시에 CYP-B를 composites 제조용 충전제로 활용함으로써 폐기물의 재자원화로 인체 유해성 및 환경적인 측면에서 다양한 편익을 제공할 것으로 예상된다.

감 사

본 연구는 산림청의 “목재자원의 고부가가치 이용기술 개발 사업”의 지원에 의하여 수행되고 있습니다(RS-2023-KF002481). 본 연구에서 bio-composites에서 방출되는 휘발성 유기화합물 측정에 도움을 준 서울대학교 농생명과학공동기기원 대기분석기기의 연구원 그리고 bio-composites의 제조 및 강도 측정에 도움을 준 대구대학교 산림자원학과 학부생들에게 감사드립니다.

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).
- Pilla, S., Gong, S. Q., O'Neill, E., Rowell, R. M., Krzysik, A. M., “Polylactide-pine Wood Flour Composites,” *Polym. Engin. Sci.*, **48**, 578-587(2008).
- 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.
- Mathew, A. P., Oksman, K., Sain, M., “Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Polylactic acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC),” *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2014-2025 (2005).
- 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).
- Trivedi, A. K., Gupta, M. K. and Singh, H., “PLA Based Bio-

- composites for Sustainable Products: A Review,” *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **6**(4), 382-395(2023).
9. 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).
 10. 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).
 11. Jubinville, D., Tzoganakis, C. and Mekonnen, T. H., “Recycled PLA – Wood Flour Based Biocomposites: Effect of Wood Flour Surface Modification, PLA Recycling, and Aaleation,” *Constr. Build. Mater.*, **352**, 129026(2022).
 12. Taktak, I., Mansouri, A., Souissi, S., Etoh, M. and Elloumi, A., “Biocomposites Films Based on Polylactic Acid and Olive Wood-Flour: Investigation on Physical, Thermal and Mechanical Properties,” *J. Elastomers Plast.*, **55**(4), 597-612(2023).
 13. Lendvai, L., Omastova, M., Patnaik, A., Dogossy, G. and Singh, T., “Valorization of Waste Wood Flour and Rice Husk in Poly(Lactic Acid)-Based Hybrid Biocomposites,” *J. Polym. Environ.*, **31**, 541551 (2023).
 14. 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).
 15. 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),
 16. Safin, R. R., Talipova, G. A. and Galyavetdinov, N. R., “Design of Packaging Materials Based on Polylactide and Wood Filler,” *Int. J. Eng. Technol.*, **7**, 1089-1091(2018).
 17. 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).
 18. Gupta, A., Singh, G., Ghosh, P., Arora, K. and Sharma, S., “Development of Biodegradable Tableware from Novel Combination of Paddy Straw and Pine Needles: A Potential Alternative against Plastic Cutlery,” *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**(6), 111310(2023).
 19. Mohammadsalih, Z. G., Muawwidzah, M., Siddiqui, V. U. and Sapuan, S. M., “Mechanical Properties of Wood Fibre Filled Polylactic Acid (PLA) Composites Using Additive Manufacturing Techniques,” *J. Nat. Fibers Polym. Compos.*, **2**(2), 3(2023).
 20. Balasuriya, P. W., Ye, L. and Mai, Y. W., “Mechanical Properties of Wood Flake-polyethylene Composites. Part I: Effects of Processing Methods and Matrix Melt Flow Behaviour,” *Compos. Part A-Appl. S.*, **32**, 619-629(2001).
 21. Huang, H. and Zhang, J., “Effects of Filler-filler and Polymer-filler Interactions on Rheological and Mechanical Properties of HDPE-wood Composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2806-2812(2009).
 22. Du, J., Wang, Y., Xie, X., Xu, M. and Song, Y., “Styrene-Assisted Maleic Anhydride Grafted Poly(lactic acid) as an Effective Compatibilizer for Wood Flour/Poly(lactic acid) Bio-Composites,” *Polymers*, **9**(11), 623(2017).
 23. Pandey, K., Antil, R., Saha, S., Jacob, J. and Balavairavan, B., “Poly(lactic acid)/thermoplastic Polyurethane/wood Flour Composites: Evaluation of Morphology, Thermal, Mechanical and Biodegradation Properties,” *Mater. Res. Express*, **6**, 125306(2019).
 24. Ermeýdan, M. A., Aykanat, O. and Altın, Y., “Preparation and Characterization of Hybrid PLA Biocomposites Reinforced by Wood and Silane Treated Basalt Fibers or Compatibilized by Maleic Anhydride-grafted Polypropylene (MAPP),” *Polym. Compos.*, **45**(11), 9831-9844(2024).
 25. Hejna, A., Przybysz-Romatowska, M., Kosmela, P., Zedler, L., Jerzy Korol, J. and Krzysztof Formela, K., “Recent Advances in Compatibilization Strategies of Wood-polymer Composites by Isocyanates,” *Wood Science and Technology*, **54**, 1091-1119(2020).
 26. Faludi, G., Dora, G., Renner, K., Móczó, J. and Pukánszky, B., “Improving Interfacial Adhesion in PLA/wood Biocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, **89**, 77-82(2013).
 27. Lee, S. and Wang, S., “Biodegradable Polymers/bamboo Fiber Biocomposite with Bio-based Coupling Agent,” *Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **37**(1), 80-91(2006).
 28. Lazzeri, D., Pieri, M., Lazzeri, S., Colizzi, L., Giannotti, G., Pagnini, D., Stabile, M., Gatti, G. L. and Massei, A., “Silane Coupling Agent Chemical Burns: A Risk for Medical Personnel Too,” *Burns*, **35**(4), 600-605(2009).
 29. Li, X., Chen, Y., Gao, W., Mo, A., Zhang, Y., Jiang, J. and He, D., “Prominent Toxicity of Isocyanates and Maleic Anhydrides to *Caenorhabditis elegans*: Multilevel Assay for Typical Organic Additives of Biodegradable Plastics,” *J. Hazard. Mater.*, **442**, 130051 (2023).
 30. Pawlak, M., Pobłocki, K., Drzeżdżon, J., Gawdzik, B., and Jacewicz, D., “Isocyanates and Isocyanides - Life-threatening Toxins or Essential Compounds?,” *Sci. Total Environ.*, **934**, 173250(2024).
 31. Lu, J. Z., Wu, Q. and McNabb, Jr., H. S., “Chemical Coupling in Wood Fiber and Polymer Composites: A Review of Coupling Agents and Treatments,” *Wood Fiber Sci.*, **32**(1), 88-104(2000).
 32. Rao, J., Zhou, Y. and Fan, M., “Revealing the Interface Structure and Bonding Mechanism of Coupling Agent Treated WPC,” *Polymers*, **10**(3), 266(2018).
 33. Poletto, M., “Natural Oils as Coupling Agents in Recycled Polypropylene Wood Flour Composites: Mechanical, Thermal and Morphological Properties,” *Polym. Polym. Compos.*, **28**(7), 443-450(2020).
 34. Marin, D., Chiarello, L. M., Gruber, G. K., de Oliveira, A. D., Reichert, A. A., Vieira, K. P., Ender, L., Wiggers, V. R. and Botton, V., “Influence of the Use of Renewable Compatibility Agent Wood Plastic Composite (WPC),” *J. Res. Updates Polym. Sci.*, **11**, 25-30(2022).
 35. Younesi-Kordkheili, H. and Pizzi, A., “Nanolignin, a Coupling Bio-Agent for Wood-Plastic Composites,” *J. Renew. Mater.*, **11**(5), 2075-2083(2023).
 36. Younesi-Kordkheili, H., Pizzi, A. and Chenaghchi, F., “Modified Lignin by Deep Eutectic Solvent as a Novel Coupling Agent for Wood-plastic Composites,” *J. Mol. Liq.*, **413**, 125959(2024).
 37. Zhu, J., Xue, L., Wei, W., Mu, C., Jiang, M. and Zhou, Z., “Modification of Lignin with Silane Coupling Agent to Improve the Interface of Poly(L-lactic) acid/lignin Composites,” *Bioresources*, **10**, 4315-4325(2015).
 38. Johansson, M., Skrifvars, M., Kadi, N. and Dhakal, H. N., “Lignin-poly(lactic Acid) Biopolymer Blends for Advanced Applications – Effect of Impact Modifier,” *Compos. Part C: Open Access*, **14**, 100502(2024).
 39. Lv, S., Liu, X., Gu, J., Jiang, Y., Tan, H. and Zhang, Y., “Effect

- of Glycerol Introduced into PLA-based Composites on the UV Weathering Behavior,” *Constr. Build. Mater.*, **144**, 525-531(2017).
40. Petchwattana, N., Sanetuntikul, J. and Narupai, B., “Plasticization of Biodegradable Poly(lactic acid) by Different Triglyceride Molecular Sizes: A Comparative Study with Glycerol,” *J. Polym. Environ.*, **26**, 1160-1168(2018).
 41. Chen, T., Wu, Y., Qiu, J., Fei, M., Qiu, R. and Liu, W., “Interfacial Compatibilization via In-situ Polymerization of Epoxidized Soybean Oil for Bamboo Fibers Reinforced Poly (lactic acid) Bio-composites,” *Compos. Part A*, **138**, 106066(2020).
 42. Han, Y., Shi, J., Mao, L., Wang, Z. and Zhang, L., “Improvement of Compatibility and Mechanical Performances of PLA/PBAT Composites with Epoxidized Soybean Oil as Compatibilizer,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**(50), 21779-21790(2020).
 43. Zhang, Y., Li, Y., Wang, L., Gao, Z. and Kessler, M. R., “Synthesis and Characterization of Methacrylated Eugenol as a Sustainable Reactive Diluent for a Maleinated Acrylated Epoxidized Soybean Oil Resin,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 8876-8883(2017).
 44. Wang, Y. and Shelomi, M., “Review of Black Soldier Fly (*Hermetia illucens*) as Animal Feed and Human Food,” *Foods*, **6**(10), 91(2017).
 45. Yang, I., Lee, K. U., Choi, S., Lee, Y., Kwon, O., Choi, W., Choi, J. W. and Oh, S. C., “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,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **63**(2), 105111(2025).
 46. Spranghers, T., Ottoboni, M., Klootwijk, C., Owyn, A., Deboosere, S., De Meulenaer, B., Michiels, J., Eeckhout, M., De Clercq, P. and De Smet, S., “Nutritional Composition of Black Soldier Fly (*Hermetia illucens*) Prepupae Reared on Different Organic Waste Substrates,” *J. Sci. Food Agric.*, **97**(8), 2594-2600(2017).
 47. Yang, I., Han, G., Ahn, S. H., Choi, I., Kim, Y. and Oh, S. C., “Adhesive Properties of Medium-density Fiberboards Fabricated with Rapeseed Flour-based Adhesive Resins,” *J. Adhes.*, **90**, 279-295(2014).
 48. Yang, I., Park, D. H., Choi, W., Ahn, D. U., Oh, S. C. and Han, G., “Adhesive and Curing Properties of Chicken Feather/blood-based Adhesives for the Fabrication of Medium-density Fiberboards,” *J. Adhes.*, **94**(7), 1-18(2018).
 49. 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).
 50. National Institute of Forest Science, Standard and Specification of Wood Products – Wood Plastic composite. NIFOS, Seoul, NIFOS 2024-1(2024).
 51. Korean Agency for Technology and Standards, Measurement of formaldehyde and volatile organic compounds emitted from building interior materials. KSC, Eumseong, KS M 1998(2021).
 52. 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).
 53. Zozo, B., Mshayisa, V. V., Wicht, M. M. and van Wyk, J., “Structural Properties of Black Soldier Fly Larvae Protein Concentrates Extracted via Salting-in and Salting-out Coupled with Ultrafiltration,” *Appl. Food Res.*, **5**(1), 100798(2025).
 54. He, L., Song, F., Qi, L., Zhao, X., Wang, X. and Wang, U., “Development of Polylactic Acid-based Materials with Highly and Balanced Mechanical Performances Via Incorporating a Furan Ring-containing Unsaturated Copolyester,” *Compos. Commun.*, **23**, 100543(2021).
 55. 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).
 56. Kain, G., Lienbacher, B., Barbu, M., Senck, S. and Petutschnigg, A., “Water Vapour Diffusion Resistance of Larch (*Larix decidua*) Bark Insulation Panels and Application Considerations Based on Numeric Modelling,” *Constr. Build. Mater.*, **164**, 308-316(2018).

Authors

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

Seong Jae Lee: Researcher, Institutes of Green Bio Science & Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do, 25354, Korea; lsjae0501@snu.ac.kr

Yongjoo Moon: Researcher, Institutes of Green Bio Science & Technology, Seoul National University, Pyeongchang, Gangwon-do, 25354, Korea; moon1224@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

Jongik Park: Graduate student, Department of Forest Resources Science, Daegu University, Gyeongsan, Gyeongsangbuk-do, 38453, Korea; dnld1541@gmail.com

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