

# 크라프트펄프 廢液과 表面酸化劑를 利用한 合板의 接着特性에 關한 研究\*<sup>1</sup>

鄭仁柱\*<sup>2</sup>, 李弼宇\*<sup>2</sup>

## Studies on Bonding Characteristics of Plywood by Kraft Black Liquor and Surface Activators \*<sup>1</sup>

In Ju Chung \*<sup>2</sup>, Phil Woo Lee \*<sup>2</sup>

### SUMMARY

This experiment was executed to investigate the effect of activation of veneer surface by oxidizing agents, hydrogen peroxide and nitric acid, on bonding characteristics of Malas (*Homalium foetidum* Benth) plywood, in which the effects of these oxidizing agents amount, pretreatment time, and pressing time and temperatue on shear strength of the plywood were examined and discussed.

In this research the activation of veneer surface by oxidants was effective in raising shear strength but the difference in shear strength was not observed between hydrogen peroxide and nitric acid treatment. Hydrogen peroxide treatment, however, seemed to be more profitable to industrial application because of its lower concentration and easier handling than nitric acid.

The bonding method by lignin-phenol adhesive through surface activation revealed inferior shear strength to phenol- and urea-formaldehyde adhesive but superior water resistance to urea-formaldehyde adhesive and this bonding method, in addition, have the advantage of lower cost compared with phenol-formaldehyde adhesive.

Therefore, this bonding method by lignin-phenol adhesive through surface activation seemed to economical in manufacturing of water-resistant wood panel materials in future.

Key words: Malas (*Homalium foetidum* Benth) plywood, oxidizing agent, hydrogen peroxide, nitric acid, lignin-phenol adhesive, shear strength, water-resistance, phenol- and urea-formaldehyde adhesive.

### 1. 序 論

合板, 파티클보오드, 集成材 等の 木質板類를  
製造하는데 쓰이고 있는 接着劑로는 尿素樹脂를

비롯하여 페놀樹脂, 멜라민樹脂 等 合成樹脂類가  
널리 使用되고 있는데 이것들은 모두 포르말린과  
結合시킨 種類의 接着劑들이다.<sup>1)</sup> 그러나 이와같은  
接着劑들은 再生産이 不可能한 原料에서만 얻

\*1. 接受 4月 30日 Received April 30. 1988

\*2. 서울대학교 農科大學 College of Agriculture, Seoul National University, Suwon 440-744, Korea

을 수 있는 것이어서 그들 資源이 枯渴되어감에 따라 接着劑의 製造原價를 上昇시키는 가장 重要한 要因이 되고 있으며 結果적으로 木質板類製品의 價格을 上昇시키게 되어 他材料와의 競爭에서 뒤지게 될 것이다. 더군다나 이들 大部分의 木材 接着劑들은 合成時 結合시킨 多量の 포르말린이 不完全하게 結合된 狀態로 含有되어 있어 木材 接着後 放散되어 나오는 遊離포르말린에 의한 環境 汚染과 함께 人體에 미치는 영향 등 相當한 문제점이 提起되고 있다.

以上の 諸問題點을 解決하기 위하여 既存의 合成樹脂 接着劑를 使用하지 않고 合板, 파아티클보오드 등을 接着하는 方法이 1930년대부터 研究가 始作되어 現在까지 많은 研究가 계속되어 오고 있다.

Tischer(1939)<sup>10)</sup>는 合板을 接着하는데 있어서 單板表面을 potassium dichromate, nitric acid 등의 酸化劑를 使用하여 活性化시킨 다음 熱壓하여 合板을 製造하는 方法을 使用하였다. 또 Linsell(1945)<sup>11)</sup>은 같은 方法을 使用하여 고밀도 섬유판을 製造하였는데 그는 酸化劑로써 ferric 化合物을 使用하였다. 이와같이 단순히 木材表面을 活性化시켜 接着시키는 方法외에 活性化된 두 木材表面사이에 여러가지 架橋結合劑를 導入시켜 接着시키는 方法도 연구되어 왔다.

펄프廢液을 利用한 接着劑에 관한 研究는 주로 sulfite pulping 後에 나오는 spent sulfite liquor(SSL)를 利用하는 方向에서 이루어져 왔다. Shen(1974)<sup>12)</sup>은 木材表面을 황산으로 處理한 다음 粉末狀 SSL을 섞어 waferboard를 製造하여 그 보오드의 機械的, 物理的 性質이 外裝用으로 使用 可能하다고 報告하였다. 또 Shen(1977)<sup>13)</sup>은 wafer의 全乾重量에 對한 SSL powder의 比率와 熱壓조건이 waferboard의 性質에 미치는 影響에 관하여 報告하였는 바, phenol樹脂를 使用하여 製造할때의 條件과 거의 비슷하다는 結論을 내렸다. 또 SSL powder의 첨가량이 증가할수록 board의 性質이 우수해짐을 보여 주었다.

Dolenko와 Clarke(1978)<sup>14)</sup>는 SSL 대신에 kraft black liquor를 사용한 木材 接着劑를 製造하여 合板 接着 實驗을 통해 그 特性을 糾明한 바 있다. 이들은 kraft lignin과 phenol樹脂와의 配合比率, lignin-phenol 接着劑의 pH 등이 合板의 接着力에 미치는 影響 등을 조사하여, kraft

lignin과 phenol樹脂의 比率이 7:3程度일때와 接着劑의 pH가 5~9일때가 가장 良好한 接着力을 나타낸다고 報告하였다.

Johns와 Woo(1978)<sup>15)</sup>는 과산화수소수를 표면 酸化劑로, furfuryl alcohol을 架橋結合劑로 使用하여 高密度 纖維板을 製造하였다. 이들은 酸化劑 분무 후 전처리 시간과 furfuryl alcohol 분무후의 集結時間이 보오드의 性質에 미치는 영향에 관하여 實驗을 하였으며, 그 結果 산화제와 furfuryl alcohol을 使用한 보오드가 사용하지 않은 보오드보다 훨씬 良好한 性質을 나타냄을 보고 하였다. Johns 등 (1978)<sup>16)</sup>은 表面酸化劑로 nitric acid를 使用하여 flakeboard를 製造하였는데 이들은 산화제의 농도와 분무량이 보오드의 性質에 미치는 영향을 조사하였다. 이들은 가교결합제로 ammonium lignosulfonate와 furfuryl alcohol을 使用하였으며 이들의 報告에 따르면 산화제의 濃도와 분무량이 增加할수록 보오드의 諸般 性質이 良好해 진다고 하였다. 또 board의 強度가 phenol樹脂로 製造한 board의 強度와 거의 비슷하다고 보고하였다. Forss와 Fuhrmann(1979)<sup>17)</sup>은: 펄프 廢液에서 고분자량의 lignosulfonate 또는 alkali lignin을 ultrafiltration을 통해 단리시키고 그들을 phenol樹脂와 중합시켜 목재 接着劑를 製造하여 合板 接着 試驗을 통해 그 特性을 조사하였다. 이들은 이 接着劑가 강하고, 耐水性이 뛰어난 接着層을 형성하며, 接着劑의 40~70%를 lignin으로 代替가 可能하여 接着劑의 價格을 低下시킬 수 있다고 보고 하였다. 또 Phillippou 등 (1982)<sup>18)</sup>은 과산화수소수의 분무량, 가교결합제의 배합비율, 熱壓條件, 촉매의 영향 등에 관한 연구를 종합적으로 실시하여 이 接着方法에 관한 기본 資料를 보고 하였다. 最近에 Brink 등 (1983)<sup>19)</sup>은 表面산화제와 架橋結合劑를 利用한 接着方法을 外裝用 파아티클보오드 제조에도 使用할 수 있음을 보여 주었다. 또 Young 등 (1982)<sup>20)</sup>은 산화제를 목재 표면에 분무한후 목재 표면에 발생한 活性基를 ESCA를 통하여 분석하였으며, Murmanis(1983)<sup>21)</sup>는 산화제 분무후의 목재 표면을 전자현미경으로 관찰하여 산화제에 의한 木材表面의 변화 狀態를 보여 주었다.

本 研究에서는 kraft pulp 廢液을 정제하지 않고 그대로 사용하여 lignin-phenol 接着劑를

製造하는데 있어서 리그닌의 代替比率를 90%까지 높이고 그 接着劑의 强度的 性質과 耐水性을 증가시키기 위한 보조 수단으로써 木材表面을 活性化시켜 接着試驗을 하여 봄으로써 목재 表面을 산화제로 活性化시켜 接着을 하는 方法이 木質板類를 製造하는데의 使用 可能 여부를 檢討하고자 하였다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1. 試驗材料

#### 2.1.1. 單板

試驗用 台板製造를 위하여 大成木材株式會社로부터 比重 0.81, 두께 3mm의 *Malas(Homalium foetidum Benth)* 單板을 分讓받아 15×15cm로 裁斷한 後 溫度 32±2℃의 오븐에서 2주일간 乾燥하여 含水率을 8±0.5%로 調整하였다.

#### 2.1.2. 表面酸化劑

##### 2.1.2.1. 과산화수소수 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

과산화수소수는 日本의 純正化學 제품으로 濃度 30%인것을 使用하였다.

##### 2.1.2.2. 질산 (HNO<sub>3</sub>)

질산은 日本의 純正化學 제품으로 濃度は 61%이었고 原液에 適當量의 증류수로 濃度를 40%로 稀釋시켜 使用하였다.

#### 2.1.3. 펄프廢液

펄프廢液은 東海펄프株式會社로부터 分讓받아 使用하였으며 펄프 廢液의 固形分은 45.3%이었다.

### 2.2. 試驗方法

#### 2.2.1. Lignin - Phenol 接着劑의 製造

펄프廢液 1,000部에 37% formalin 을 160部 添加하여 마개로 봉한 後 室溫에서 3日間 放置하여 methylolated kraft lignin 을 製造하였다. 이렇게 製造된 methylolated kraft lignin 을 교반기로 고속 회전시키면서 진한 황산을 천천히 添加하여 용액의 pH가 5가 되도록 하여 kraft lignin dispersion 을 製造하였다. Lignin - phenol 接着劑를 제조하기 위하여 kraft lignin dispersion 을 역시 고속으로 회전시키면서 phenol 樹脂 122部를 添加하였다. 이와같이 제조된 lignin - phenol 接着劑의 性狀은 Table 1 과 같다.

#### 2.2.2. 表面酸化劑를 使用한 單板의 前處理

Table 1. Properties of lignin-phenol adhesives.

Item	Value
Resin ratio(%)	42.8
pH	6.7
Viscosity(cP)	275.3*
Kraft lignin: Phenol	9:1

\* B-type viscometer measurement (spindle NO. 3, 60 rpm)

과산화수소수와 질산을 분무기를 使用하여 單板에 噴霧하였으며 그 분무량은 Table 2 와 같고 熱壓條件의 영향을 調査하기 위한 實驗에서의 표면산화제 분무량은 과산화수소수는 0.004 g/cm<sup>2</sup>, 질산은 0.002 g/cm<sup>2</sup>로 고정하였다. 酸化劑는 芯板에는 양면 모두에 분무하였으며 表板과 背板에는 안쪽을 향하는 面에만 분무하였다.

Table 2. Amount of surface activators.

Surface activators	Amount (g/cm <sup>2</sup> )
Hydrogen peroxide	0.002, 0.004, 0.006, 0.008
Nitric acid	0.001, 0.002, 0.003, 0.004

#### 2.2.3. 表面酸化劑 분무후의 前處理 時間

표면산화제 분무후 接着劑 도포시 까지의 時間을 前處理 時間이라 하고 전처리 時間이 合板의 接着強度에 미치는 영향을 調査하기 위하여 표면산화제를 단판에 분무한 後 단판을 60±2℃의 oven 에서 0, 2, 12, 24시간 동안 전처리 하였다. 한편, 熱壓條件의 영향을 조사하기 위한 實驗에서 전처리 時間은 0시간 이었다.

#### 2.2.4. 合板의 製造

전처리가 끝난 단판에 제조된 lignin-phenol 接着劑를 445 g/m<sup>2</sup>의 도포량으로 도포한 後 180℃의 熱壓溫度, 12kg/cm<sup>2</sup>의 壓力으로 9分間 熱壓하여 合板을 製造하였다.

한편, 熱壓條件의 영향을 조사하기 위한 實驗에서는 다음 조건으로 合板을 製造하였다. 우선, 熱壓溫度의 영향을 調査하기 위해서는 熱壓時間은 9分, 壓力은 12kg/cm<sup>2</sup>로 고정한 後 熱壓溫度를 140, 160, 180, 200℃로 달리하여 合板을 제조하였으며, 熱壓時間의 영향을 조사하기 위해서는 熱壓溫度는 180℃, 壓力은 12kg/cm<sup>2</sup>로 고정한 後 熱壓時間을 5, 7, 9, 11分으로 달리하여 合板을

제조하였다.

### 2.2.5. 合板의 常態 및 耐水接着強度試驗

接着強度的 試驗은 KS F3101의 方法에 따라 소정의 시험편(2.54cm×8cm)을 재취한 後 常態接着強度, 準耐水接着強度, 耐水接着強度 등을 측정하였다. 집착력의 측정은 Riele Shot Type 1000 lbs 용량의 Plywood Shear Testing Machine 을 사용하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1. 표면산화제 분무량에 따른 接着強度

#### 3.1.1. 과산화수소수 분무량에 따른 接着強度

과산화수소수 噴霧後 前處理 時間이 0시간일 때 과산화수소수 분무량에 따른 合板의 接着強度는 Table 3, Fig.1 에 나타난 바와 같다. 表面酸化劑로 과산화수소수를 사용했을 때의 合板의 常態接着強度는 분무량이 가장 많은 0.008 g/cm<sup>2</sup>일 때 14.46kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 값을 나타내었으나 분무량이 가장 적은 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때의 14.11kg/cm<sup>2</sup>와 큰 차이를 보이지 않았다.

이로 미루어 볼 때 과산화수소수의 분무량은 습

보였다. 또 분무량이 0.002 g/cm<sup>2</sup>, 0.004 g/cm<sup>2</sup>일 때보다 분무량이 0.006 g/cm<sup>2</sup>, 0.008 g/cm<sup>2</sup>일 때 準耐水接着強度가 더욱 낮게 나타나 과산화수소수의 분무량이 많아질 때는 耐水性이 크게 저하됨을 알 수 있었다. 準耐水接着強度는 분무량이 0.004 g/cm<sup>2</sup>일 때 9.01kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 값을 나타내었으나 역시 분무량이 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때의 8.62kg/cm<sup>2</sup>와 큰 差異를 보이지 않았다. 또 분무량이 0.006 g/cm<sup>2</sup>, 0.008 g/cm<sup>2</sup>일 때는 準耐水接着強度와 마찬가지로 接着強度가 크게 低下되었다.

이와같은 결과로 볼 때 本實驗에서의 과산화수소수의 적정분무량은 0.002 g/cm<sup>2</sup>인 것으로 나타났으며, 분무량이 0.006 g/cm<sup>2</sup>보다 많아질 때에는 合板의 耐水性에 좋지않은 결과를 나타내리라고 예상된다. 이와 같은 결과는 파아타클보오드 제조시 과산화수소수의 첨가량이 많아질수록 보오드의 強度가 增加하다가 어느 일정량 以上の 添加量에서는 오히려 強度가 低下된다는 Phillippou 等 (1982)<sup>9</sup>의 報告와 一致하고 있다.

#### 3.1.2. 질산 분무량에 따른 接着強度

질산 분무량에 따른 合板의 接着強度는 Table 4와 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 우선 常態接着

Table 3. Effects of hydrogen peroxide amount on shear strength of plywood.

Shear strength (kg/cm <sup>2</sup> ) Amount (g/cm <sup>2</sup> )	Dry		60°C 3 hr. soak		Cyclic boil	
	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.
No Treatment	12.26	2.31	11.03	1.50	8.57	1.95
0.002	14.11	0.51	12.88	0.26	8.62	0.20
0.004	14.11	0.46	12.13	0.21	9.01	0.27
0.006	13.14	1.91	10.99	1.56	7.16	1.40
0.008	14.46	3.13	10.65	2.35	7.85	1.16

\* Pretreatment time: 0 hr.

板의 상태 집착 강도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며 분무량이 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때 분무량이 0.008 g/cm<sup>2</sup>일 때의 接着強度와 비슷한 집착 강도를 나타내는 것으로 보아 최적 과산화수소수 분무량이 0.002 g/cm<sup>2</sup>로 나타났다. 준내수 집착강도는 과산화수소수 분무량이 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때 12.88kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 값을 나타내었으며 분무량이 많아질수록 接着強度는 低下되는 경향을

強度를 보면 분무량이 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때 18.86kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 接着強度를 나타내고 있고 질산의 분무량이 0.004 g/cm<sup>2</sup>일 때 13.23kg/cm<sup>2</sup>로 가장 낮은 接着強度를 나타내었다.

準耐水 接着強度를 보면 분무량이 0.001 g/cm<sup>2</sup>일 때와 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때의 接着強度가 14.15kg/cm<sup>2</sup>와 15.56kg/cm<sup>2</sup>로 나타났다. 또 분무량이 0.003 g/cm<sup>2</sup>와 0.004 g/cm<sup>2</sup>일 때는 12.39kg/cm<sup>2</sup>와

Table 4. Effects of nitric acid amount on shear strength of plywood.

Shear strength (kg/cm <sup>2</sup> ) Amount (g/cm <sup>2</sup> )	Dry		60°C 3 hr. soak		Cyclic boil	
	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.
No Treatment	12.26	2.31	11.03	1.50	8.57	1.95
0.001	15.12	1.65	14.15	2.91	7.52	1.50
0.002	18.86	0.90	15.56	1.53	9.54	1.00
0.003	16.35	1.09	12.39	2.80	8.61	2.53
0.004	13.23	1.54	11.16	1.70	5.98	0.76

\* Pretreatment time: 0 hr.

11.16kg/cm<sup>2</sup>의 강도를 나타내어 분무량이 적을 때 보다 낮은 값을 나타내었다.

耐水接着強度를 보면 분무량이 0.001 g/cm<sup>2</sup>일 때와 0.004 g/cm<sup>2</sup>일 때는 질산을 처리하지 않은 합판보다 낮은 接着強度를 나타내었고 분무량이 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때 9.54kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 接着強度를 나타내었다.

이상의 結果에서 볼 때 질산을 표면 산화제로 使用하였을 때 가장 양호한 接着強度를 나타내는 분무량은 0.002 g/cm<sup>2</sup>인 것을 알 수 있었다. 또 분무량이 증가함에 따라 接着強度가 低下되는 것은 질산에 의한 木材表面의 活性化 보다는 木材表面이 열화되어 lignin-phenol 接着劑가 完全히 木材와 結合하지 못한 結果라고 보여진다. 以上과 같은 結果는 flakeboard 製造時 질산을 酸化劑로 使用하였을 때 질산의 분무량이 증가할수록 flakeboard의 강도가 증가하다가 분무량이 더욱 많아지면 다시 減少한다는 Brink 等(1983)<sup>1)</sup>과 Johns 等(1987)<sup>2)</sup>의 報告와 一致하고 있다.

### 3.2. 前處理 時間에 따른 接着強度

#### 3.2.1. 과산화수소수를 분무한 單板의 前處理 時間에 따른 接着強度

과산화수소수의 분무량이 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때 과산화수소수를 분무한 單板의 前處理 時間에 따른 接着強度는 Table 5와 Fig.3에 나타난 바와 같다.

우선 常態接着強度를 보면 前處理 時間이 0시간인 合板의 接着強度는 14.11kg/cm<sup>2</sup>인데 비해 前處理를 2시간 한 것은 18.02kg/cm<sup>2</sup>로 강도가 약

28% 增加하였다. 이것은 과산화수소수를 단판에 분무한 後 시간이 경과할수록 보다 많은 活性基가 發生하는데 원인이 있는 것으로 생각된다. 準耐水接着強度도 前處理 時間이 길수록 커지는 경향을 보였다. 즉 前處理 時間이 2, 12, 24시간일 때의 接着強度는 前處理 시간이 0시간인 合板의 接着強度인 12.88kg/cm<sup>2</sup>보다 모두 컸으며 특히 前處理 時間이 24시간일 때 16.88kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 接着強度를 나타내었다. 耐水接着強度는 前處理 時間이 증가할수록 거의 직선적으로 증가하였으며 역시 前處理 時間이 24시간이었을 때 가장 큰 強度인 11.49kg/cm<sup>2</sup>를 나타내었다.

이상과 같은 結果로 볼 때 과산화수소수를 表面酸化劑로 使用하였을 경우에는 前處理 時間을 갖는 것이 合板의 接着強度를 增大시키는데 效果的임을 알 수 있었으며 前處理 時間은 2時間인 것이 가장 바람직하다는 결론을 얻었다.

#### 3.2.2. 질산을 분무한 單板의 前處理 時間에 따른 接着強度

질산의 분무량이 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때 질산을 분무한 單板의 前處理 時間에 따른 合板의 接着強度는 Table 6과 Fig. 4에 나타난 바와 같다.

우선 常態接着強度를 보면 前處理 時間이 0시간인 合板의 接着強度는 18.86kg/cm<sup>2</sup>인데 비해 2시간 동안 前處理를 한 合板의 接着強度는 13.89kg/cm<sup>2</sup>로 떨어져 질산을 酸化劑로 使用할 경우에는 前處理 時間을 갖지 않는 것이 보다 良好한 接着力을 나타낸을 보여 주었다. 準耐水接着強度를 보면 常態接着強度와 마찬가지로 前處理 時間이 0시간이었을 때의 接着強度가 15.56kg/cm<sup>2</sup>로

Table 5. Effects of pretreatment time of hydrogen peroxide treated veneer on shear strength of plywood.

Shear strength (kg/cm <sup>2</sup> ) Pretreatment time (hr.)	Dry		60°C 3 hr. soak		Cyclic boil	
	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.
0	14.11	0.51	12.88	0.26	8.62	1.95
2	18.02	2.74	14.20	2.64	10.24	2.34
12	15.18	1.25	14.05	1.54	10.68	1.28
24	17.54	3.34	16.88	2.35	11.49	1.06

\*Amount of hydrogen peroxide: 0.002 g/cm<sup>2</sup>

Table 6. Effects of pretreatment time of nitric acid treatment veneer on shear strength of plywood.

Shear strength (kg/cm <sup>2</sup> ) Pretreatment time (hr.)	Dry		60°C 3 hr. soak		Cyclic boil	
	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.
0	18.86	0.90	15.56	1.53	9.54	1.00
2	13.89	1.30	12.09	1.96	5.50	1.01
12	14.14	0.97	10.64	0.72	6.64	1.32
24	13.23	2.30	10.86	0.73	8.58	0.88

\* Amount of nitric acid: 0.002 g/cm<sup>2</sup>

가장 큰 값을 나타내었으며 前處理를 한 合板의 接着強度는 2시간 처리일 때는 12.09kg/cm<sup>2</sup>, 12시간 처리일 때는 10.64kg/cm<sup>2</sup>, 24시간 처리일 때는 10.86kg/cm<sup>2</sup>로 모두 前處理 시간이 0시간인 合板보다 낮은 값을 나타내었다.

耐水接着強度도 역시 前處理를 하지 않았을 때의 接着強度가 9.54kg/cm<sup>2</sup>로 가장 크게 나타나 前處理 시간을 갖지 않는 것이 더 좋은 결과를 나타냄을 보여 주었다.

以上과 같은 結果로 볼 때 酸化劑로 質산을 사용했을 때에는 酸化劑 분무후 前處理 시간을 갖지 않는 것이 보다 良好한 接着強度를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 前處理 시간이 길어질수록 合板의 接着強度가 低下되는 것은 質산을 처리하였을 때 前處理 시간이 길면 接着劑가 도포되기 前에 木材表面이 酸에 의해 심하게 열화되는 데

에 原因이 있다고 생각되며, 이같은 結果는 質산을 表面酸化劑로 사용하였을 때 前處理 시간이 길어질수록 particleboard의 強度가 低下된다는 Brink 등(1983)의 報告와 일치하고 있다.

### 3.3. 熱壓時間에 다른 接着強度

酸化劑를 처리한 單板을 사용한 合板 製造時 熱壓時間에 따른 接着強度를 試驗하여 본 結果는 Table 7 과 Fig. 5에 나타낸 바와 같다.

먼저 表面酸化劑로 과산화수소수를 사용했을 경우를 보면 熱壓時間이 증가할수록 常態, 準耐水, 耐水接着強度가 모두 증가하는 경향을 보이고 있다. 우선 常態接着強度를 살펴보면 熱壓時間이 5분일 때의 接着強度는 11.74kg/cm<sup>2</sup>이고 熱壓時間이 11분일 때는 17.93kg/cm<sup>2</sup>의 接着強度를 나타내 熱壓時間이 증가할수록 常態接着強度는

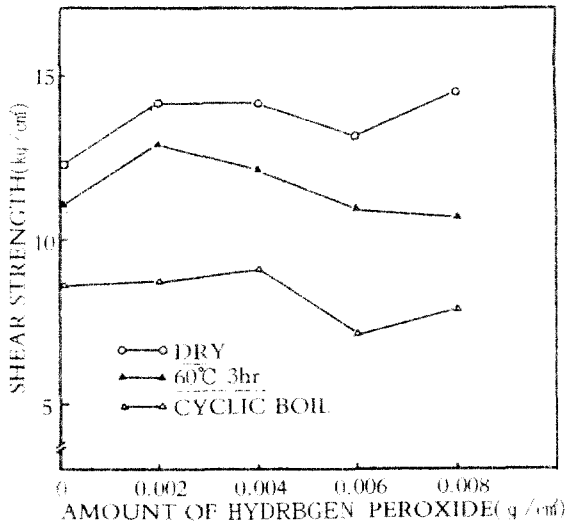


Fig. 1. Shear strength according to the amounts of hydrogen peroxide.

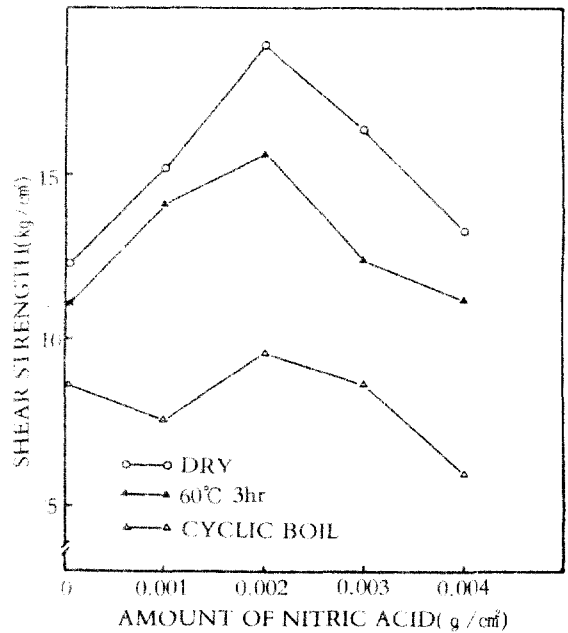


Fig. 2. Shear strength according to the amounts of nitric acid.

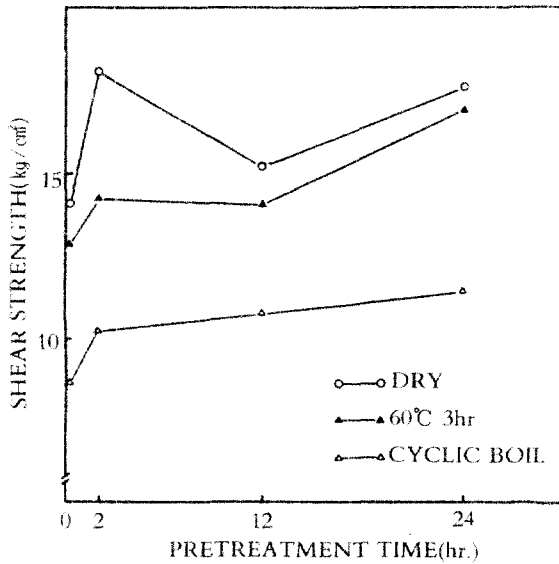


Fig. 3. Shear strength according to the pretreatment time of hydrogen peroxide treated veneer.

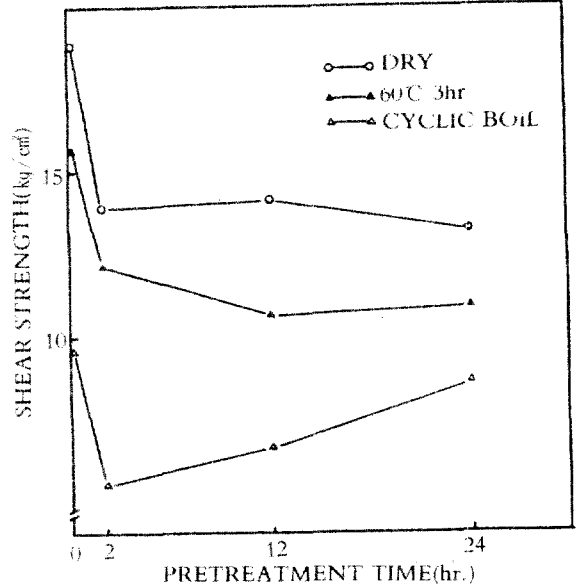


Fig. 4. Shear strength according to the pretreatment time of nitric acid treated veneer.

증가한다는 것을 보여 주었다. 準耐水接着強度도 常態接着強度와 마찬가지로 熱壓時間이 길어질수록 接着強度가 증가하는 경향을 보여주었다. 耐水接着強度도 常態, 準耐水接着強度와 같은 경향을 보였으며 역시 熱壓時間 11分일 때 11.08kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 接着強度를 나타내었다.

이상과 같은 結果에서 볼 때 表面酸化劑로 과산 化수소수를 사용하였을 경우에는 熱壓時間이 길

어짐에 따라 흡수된 열에 의해 木材表面에 분무된 과산화수소수의 분해가 활발히 일어나 木材表面을 더욱 活性化시키는데 원인이 있는 것으로 생각되며 熱壓時間이 증가할수록 lignin-phenol 接着劑가 木材表面과 더욱 강하게 결합되고, 接着劑 자체의 경화가 完全하게 이루어지는데에도 원인

Table 7. Effects of press time on shear strength of plywood.

Shear strength (kg/cm <sup>2</sup> )		Dry		60°C 3 hr. soak		Cyclic boil	
		Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.
Press time (min.)		Surface activator					
Hydrogen peroxide	5	11.74	1.63	8.54	1.88	4.62	0.84
	7	11.38	0.56	9.81	0.58	5.28	0.91
	9	14.11	0.46	12.13	0.21	9.00	0.27
	11	17.93	1.43	16.53	1.22	11.08	0.93
Nitric acid	5	13.67	1.15	11.04	1.34	6.68	0.86
	7	14.95	1.64	13.42	0.80	10.24	0.42
	9	18.86	0.90	15.56	1.53	9.54	1.00
	11	16.53	1.31	15.34	1.51	11.99	0.30

\* Amount of surface activator: Hydrogen peroxide: 0.004g/cm<sup>2</sup>  
Nitric acid : 0.002g/cm<sup>2</sup>

Pretreatment time : 0 hr.  
Press temperature : 180°C

이 있다고 생각된다.

질산을 表面酸化劑로 使用하였을 경우에는 과산화수소수 처리 경우와 비슷한 경향을 보이고 있으나 熱壓時間이 11분일 때는 오히려 強度가 저하되는 경향을 보인다. 우선 常態接着強度를 보면 熱壓時間이 9분일 때 18.86kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 값을 나타내었고 熱壓時間이 11분일 때는 16.53kg/cm<sup>2</sup>로 오히려 低下되었다. 準耐水接着強度도 熱壓時間이 9분일 때 15.56kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 값을 나타내었고, 熱壓時間이 11분일 때는 15.34kg/cm<sup>2</sup>로 나타났다. 그러나 耐水接着強度는 熱壓時間이 11분일 때 11.99kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 값을 나타내었다.

이와 같은 결과로 볼 때 表面酸化劑로 질산을 使用하였을 경우에는 熱壓時間이 5분에서 9분으로 증가함에 따라서는 lignin-phenol 接着劑의 경화 정도에 의해 接着強度가 增加하지만 11분까지 熱壓時間이 증가하면 과산화수소수 처리 경우와는 달리 흡수된 열에 의한 질산의 분해 산물이 木材表面을 열화시켜 接着強度를 저하시키는 것으로 생각된다.

### 3.4. 熱壓溫度에 따른 接着強度

산화제를 處理한 單板을 使用한 合板製造時 熱壓溫度에 따른 接着強度를 試驗하여 본 結果는

Table 8, Fig. 6에 나타난 바와 같다.

먼저 과산화수소수를 처리한 合板의 接着強度는 熱壓溫度가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 우선 常態接着強度를 보면 熱壓溫度가 200°C일 때 14.24kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 接着強度를 보이고 있으나 熱壓溫度가 160°C와 180°C일 때의 13.75kg/cm<sup>2</sup>, 14.11kg/cm<sup>2</sup>와 큰 차이를 보이지 않았다. 準耐水接着強度도 熱壓溫度에 따라 증가하는 경향을 보였으나 熱壓溫度 140°C인 경우에 接着強度가 나타나지 않아 熱壓溫度가 적어도 160°C 이상은 되어야 耐水성을 나타낼 수 있다는 사실을 알 수 있었다. 또 熱壓溫度가 180°C일 때는 12.13kg/cm<sup>2</sup>로 常態接着強度의 86%를 유지한 반면 熱壓溫度가 200°C일 때는 13.71kg/cm<sup>2</sup>로 常態接着強度의 96%를 유지하여 熱壓溫度가 증가할수록 耐水성은 크게 증가한다는 것을 나타내었다. 耐水接着強度도 準耐水接着強度와 마찬가지로 熱壓溫度가 160°C 이상일 때만 接着強度를 나타내었고, 熱壓溫度가 180°C 이상에서 KS F 3101의 基準 接着強度인 7.5kg/cm<sup>2</sup>보다 큰 接着強度를 나타내어 熱壓溫度가 적어도 180°C 이상은 되어야 한다는 것을 알 수 있었다.

질산을 表面酸化劑로 使用하였을 경우의 常態接着強度는 熱壓溫度가 180°C일 때 18.86kg/cm<sup>2</sup>



로 가장 큰 接着強度를 보였고 熱壓溫度 200℃일 때는 17.04kg/cm<sup>2</sup>로 약간 저하되는 경향을 보였다. 이것은 熱壓時間이 11분일 때 熱壓時間이 9분일 때 보다 接着強度가 저하되는 경우와 같은 원인 때문이라고 생각된다. 準耐水接着強度와 耐水

接着強度는 熱壓溫度가 200℃일 때 16.65kg/cm<sup>2</sup>와 11.03kg/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 接着強度를 나타내었다.

이상과 같은 결과로 볼 때 과산화수소수 처리 합판의 경우 모든 接着強度가 200℃일 때 가장 큰

Table 8. Effects of press temperature on shear strength of plywood.

Surface activator	Press temp. (°C)	Dry		60°C 3 hr. soak		Cycle boil	
		Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.
		Shear strength (kg/cm <sup>2</sup> )					
Hydrogen peroxide	140	7.52	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00
	160	13.75	0.36	9.93	1.63	5.72	2.34
	180	14.11	0.46	12.13	0.21	9.00	0.27
	200	14.24	0.84	13.71	1.22	9.98	0.83
Nitric acid	140	8.79	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
	160	12.75	1.01	10.81	0.60	6.68	1.34
	180	18.86	0.90	15.56	1.53	9.54	1.00
	200	17.04	0.92	16.65	1.11	11.03	0.79

\*Amount of surface activator : Hydrogen peroxide : 0.004 g/cm<sup>2</sup>  
 Nitric acid : 0.002 g/cm<sup>2</sup>  
 Pretreatment time : 0 hr.  
 Press time : 9 min.

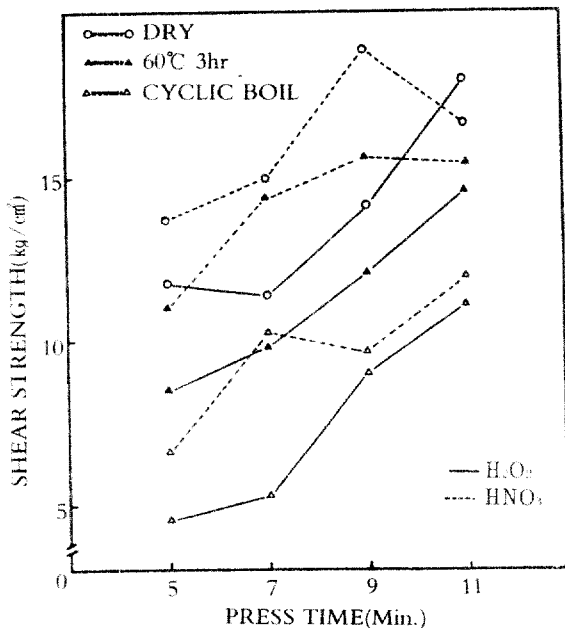


Fig. 5. Shear strength according to the press time.

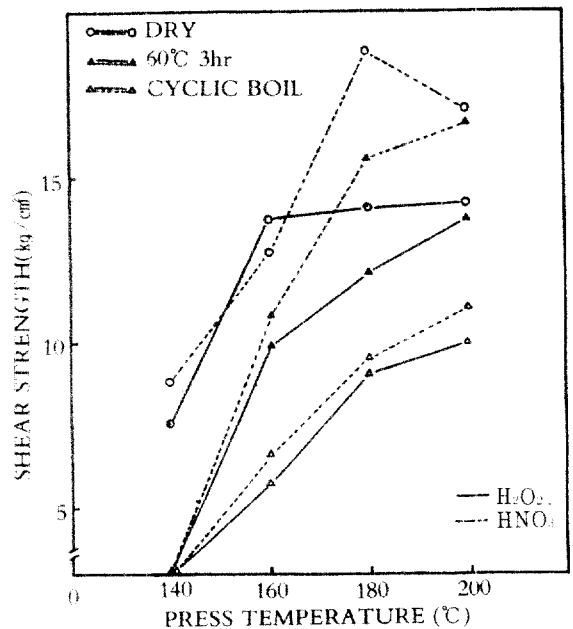


Fig. 6. Shear strength according to the press temp.

接着強度를 나타내었으나 熱壓溫度가 180°C일 때와 큰 차이가 없어 積定 熱壓溫度는 180°C인 것으로 추정할 수 있었고, 積산처리 합판의 경우에 常態接着強度는 180°C일 때, 準耐水接着強度와 耐水接着強度는 200°C일 때 가장 큰 接着強度를 나타내었으나 常態接着強度가 200°C일 때 크게 저하되어 積산 처리 合板의 積定 熱壓溫度도 180°C로 추정할 수 있었다.

### 3.5. 表面酸化劑 種類에 따른 接着強度

表面酸化劑 종류에 따른 合板의 接着強度는 Table 9에 나타난 바와 같다. Table 9의 接着強度들은 과산화수소수와 積산處理時 最適 조건일 때의 接着強度이다. 즉 분무량은 과산화수소수와 積산 공허 0.002 g/cm<sup>2</sup>일 때, 前處理 時間은 과산화수소수의 경우 2시간, 積산의 경우 0시간일 때의 接着強度이다.

먼저 表面酸化劑를 처리한 것과 처리하지 않은 것과의 常態接着強度를 비교하여 보면 酸化劑를 처리하지 않은 合板의 平均接着強度는 12.26 kg/cm<sup>2</sup>이고 酸化劑를 처리한 合板의 平均接着力은 과산화수소수와 積산의 경우 각각 18.02 kg/cm<sup>2</sup>와 18.86 kg/cm<sup>2</sup>로 表面酸化劑를 處理한 接着強度가 더 크게 나타났다. 이로 미루어 볼 때 單板表面을 酸化劑로 活性化시키는 것이 合板의 接着強度를 增加시키는데 效果가 있다고 할 수 있다. 準耐水接着強度와 耐水接着強度도 酸化劑를 處理한 合板이 處理하지 않은 合板보다 더 크게 나타났다.

表面酸化劑 處理 後의 強度 增加率을 살펴 보면 表面酸化劑를 處理하지 않은 合板의 強度를 100%으로 보았을 때 Fig.7에 나타난 바와 같이 常態接着強度는 과산화수소수를 處理한 合板에서는 46%, 積산을 處理한 合板에서는 53%의 強度 增加가 있었다. 準耐水接着強度는 각각 28%와 41%의 接着強度 增加가 있었으며 耐水接着強度는 과산화수소수를 처리한 合板에서는 19%의 強度 增加가 있었고 積산을 處理한 合板에서는 11%의 強度 增加가 나타났다. 이와 같이 酸化劑를 處理한 合板의 強度가 增加하는 것은 表面酸化劑가 單板表面에 분무되어 木材表面을 活性化시켜 줌으로써 lignin-phenol 接着劑의 反應基와 反應할 지리가 많이 발생하였기 때문이라고 사료되며 이것은 Johns 등 (1978)<sup>1)</sup>과 Brink 등 (1983)<sup>2)</sup>의 結果와 일치하고 있다.

Young(1985)<sup>3)</sup>은 積산을 木材表面에 분무하였을 때 木材表面이 積산에 의해 추출물 등과 같은 소수성기들이 많이 제거되고, lignin, cellulose 등이 분해, 산화되어 酸化劑를 처리하지 않은 木材表面 보다 活性化되어 있는 狀態를 나타낸다고 하였다.

두 酸化劑間의 接着強度를 살펴보면 常態接着強度, 準耐水接着強度는 積산을 處理한 合板이 과산화수소수를 처리한 合板보다 더 큰 接着強度를 나타내었고, 耐水接着強度는 과산화수소수를 처리한 合板이 더 큰 接着強度를 나타내었다. 그러나 모든 接着強度에 있어서 두 酸化劑間의 큰

Table 9. Effects of surface activators on shear strength of plywood.

Shear strength (kg/cm <sup>2</sup> ) Item	Dry		60°C 3hr. soak		Cyclic boil	
	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.
No Treatment	12.26	2.31	11.03	1.50	8.57	1.95
Hydrogen peroxide	18.02	2.74	14.20	2.64	10.24	2.34
Nitric acid	18.86	0.90	15.56	1.53	9.54	1.00
Phenol	26.68	1.83	21.42	3.50	12.92	2.36
Urea	25.72	1.78	19.74	1.34	0.00	0.00

\* Amount of hydrogen peroxide : 0.002 g/cm<sup>2</sup>  
 Pretreatment time : 2 hr.  
 Amount of nitric acid : 0.002 g/cm<sup>2</sup>  
 Pretreatment time : 0 hr.

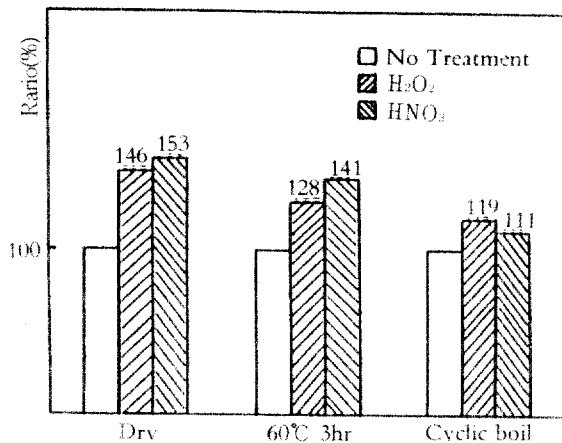


Fig. 7. Ratios of shear strength for surface activator treated plywood to control plywood.

차이는 나타나지 않아 木材表面을 活性化시켜 接着強度를 증대시키는 效果에 있어 두 酸化劑間의 차이는 認定할 수 없었다. 다만 분무량 변화에 따른 接着強度의 차이가 크지 않고, 최적 분무량이 질산의 분무량과 같은  $0.002 \text{ g/cm}^2$ 의 분무량이지만 농도가 질산보다 낮은 30%인 점, 또 질산보다는 취급하기가 쉬운 점 등을 들어 과산화수소 처리가 실제 적용에 있어서 보다 적합할 것이라는 結論을 내릴 수 있었다.

表面酸化劑를 처리한 合板의 接着強度와 phenol 과 요소수지로 제조한 合板의 接着強度를 비교하여 보면 Table 9와 같다. 우선 phenol 수지로 제조한 合板의 接着強度와 表面酸化劑를 처리한 合板의 接着強度를 비교하여 보면 表面酸化劑를 處理한 合板의 接着強度는 phenol 수지 合板 接着強度의 약 70% 정도를 나타내었다. 따라서 이 接着方法이 phenol 수지에 비해서는 그 接着力이 떨어짐을 알 수 있었다. 그러나 요소수지와 의 경우에는 常態와 準耐水接着強度는 요소수지보다 낮았으나 耐水接着強度에 있어서는 接着強度를 나타내지 못한 요소수지 보다는 우수한 것으로 나타났다.

이와 같은 結果로 볼 때 펄프폐액을 利用하여 제조한 lignin-phenol 接着劑와 表面酸化劑를 利用한 接着方法이 phenol 수지와 요소수지 보다는 接着強度가 떨어지지만 phenol 수지에 비해서는 가격이 싸고, 요소수지 보다는 내수성이 우수하여 尙後 木質板類를 製造하는데 사용이 可能할 것으로 믿어진다.

## 5. 結論

本 實驗을 行하여 얻은 結論은 다음과 같다.

1) 과산화수소수를 表面산화제로 使用하였을 때는 그 분무량이  $0.002 \text{ g/cm}^2$ , 전처리 시간이 2시간 일때 가장 良好한 接着強度를 나타내었다.

2) 질산을 表面酸化劑로 使用하였을 때는 그 분무량이  $0.002 \text{ g/cm}^2$ , 전처리 시간이 0시간일때 가장 良好한 接着強度를 나타내었다.

3) 열압시간에 따른 合板의 接着強度는 과산화수소수를 處理했을 때는 11분, 질산을 處理했을 때는 9분일때 가장 큰 값을 나타내었다.

4) 열압온도에 따른 合板의 接着強度는 과산화수소수 處理, 질산 處理 모두  $180^\circ\text{C}$ 에서 가장 良好한 接着強度를 나타내었다.

5) 表面酸化劑로 처리하지 않은 합판과 산화제를 처리한 合板의 집착강도는 산화제를 처리한 합판의 集착강도가 더 커 단판표면을 산화제로 활성화시키는 것이 集착강도를 높이는 데 效果가 있었다.

6) 表面酸化劑로 과산화수소수를 使用한 合板과 질산을 使用한 合板 사이의 接着強度는 질산을 使用했을때에 더 큰 接着強度를 나타내었으나, 接着強度를 증대시키는 效果에 있어 두 산화제간의 차이는 인정할 수 없었다.

7) Lignin-phenol 接着劑와 表面酸化劑를 利用한 合板의 接着강도는 合成수지인 phenol 수지와 요소수지보다 낮았으나 내수집착 강도에서는 요소수지 보다 우수한 接着強度를 나타내었다.

## 參 考 文 獻

1. Brink, D. L., M. L. Kou, W. E. Johns, M. J. Birnbach, H. D. Layton, T. Nguyen, and T. Breiner. 1983. Exterior particleboard bonded with oxidative pretreatment and crosslinking agent. *Holzforschung* Bd. 37 H.2: 69-78.
2. Dolenko, A. J. and M. R. Clarke. 1978. Resin binders from kraft lignin. *For. Prod. J.* 28(8): 41-46.
3. Forss, K. G. and A. Fuhrmann. 1979. Finnish plywood, particleboard, and fiberboard made

- with a lignin-base adhesive. *For. Prod. J.* 29 (7): 39-43.
4. Johns, W. E. and J. K. Woo. 1978. Surface treatments for high-density fiberboard. *For. Prod. J.* 28(5): 42-48.
  5. Johns, W. E., H. D. Layton, T. Nguyen, and J. K. Woo. 1978. The nonconventional bonding of white fir flakeboard using nitric acid. *Holzforschung Bd. 32 H. 5*: 17-23.
  6. Linsell, H.K. 1945. U.S. Patent No. 2, 388, 487.
  7. Murmanis, L. 1983. Microscopy of acid-activated bonding in wood. *Wood and Fiber Science* 15(3): 203-211.
  8. Philippou, J. L., W. E. Johns, and T. Nguyen. 1982. Bonding wood by graft polymerization. The effect of hydrogen peroxide concentration on the bonding and properties of particleboard. *Holzforschung Bd. 36 H. 1*: 37-42.
  9. Philippou, J. L., E. Zavarin, W. E. Johns, and T. Nguyen. 1982a. Bonding of particleboard using hydrogen peroxide, lignosulfonates, and furfuryl alcohol: effects of chemical composition of bonding materials. *For. Prod. J.* 32(5): 55-61.
  10. Philippou, J. L., E. Zavarin, W. F. Johns, and T. Nguyen. 1982b. Bonding of particleboard using hydrogen peroxide, lignosulfonates, and furfuryl alcohol: effects of process parameters. *For. Prod. J.* 32(3): 27-32.
  11. Shen, K. C. 1974. Modified powdered spent sulfite liquor as binder for exterior waferboard. *For. Prod. J.* 24(2): 38-44.
  12. Shen, K. C. 1977. Spent sulphite liquor binder for exterior waferboard. *For. Prod. J.* 27(5): 32-38.
  13. Tischer, F. V. 1939. U.S. Patent No. 2, 177, 160.
  14. White, J. T. 1979. Growing dependency of wood products on adhesives and other chemicals. *For. Prod. J.* 29(11): 14-20.
  15. Young, R. A., R. M. Rammon, S. S. Kelley, and R. H. Gillespie. 1982. Bond formation by wood surface reactions: Part 1. Surface analysis by ESCA. *Wood Sci.* 14(3): 110-119.
  16. Young, R. A., M. Fujita, and B. H. River. 1985. New approaches to wood bonding; A base-activated lignin adhesive system. *Wood Sci. Tech.* 19: 363-381.
  17. Korean Industrial Standard F3101.