

합판용 페놀수지 접착제에 대한 TCA침전 혈액분말의 첨가효과*1

이 화 형^{*2} · 이 종 신^{*2} · 장 상 식^{*2}

Adding Effect of TCA-Precipitated Blood Powder to the Phenol Formaldehyde Resin for Plywood*1

Hwa-Hyoung Lee^{*2} · Jong-Shin Lee^{*2} · Sang-Sik Jang^{*2}

ABSTRACT

To utilize the waste materials and develop wood adhesive from isolated bloods of slaughtered cow and pig and also to prevent water pollution, simple and rapid method of isolation and purification of plasma proteins from pig bloods with trichloroacetic acid(TCA) treatment was developed. Adding of TCA-precipitated blood powder to the phenol formaldehyde resin(PF) improved dry and wet strength of plywood and resulted in fast hot pressing times.

Keywords : TCA blood glue, phenol formaldehyde resin, plywood

1. 서 론

접착제로서 동물혈액의 이용 역사는 고대로 올라간다. 아스텍인디안은 시멘트에 동물혈액을 혼합하여 그들 건축의 특징인 타원형 아취를 만들었으며, 이들 중 일부는 아직까지 남아있어 아취 그 자체의 구조적인 건전성 보다는 오히려 혈액접착제의 기념탑으로 남아있다. 비록 에 집트인이 동물교를 더 선호하여 세계 최초로 목재 단판을 동물교를 사용하여 접착하였으나 지중해 연안인들도 혈액의 접착적 성질을 알고 있었으나 비밀스럽게 전수되어 지금까지 발틱연안국가들은 혈액접착제의 특별기술을 발전시켜 왔다. 고대동물혈액접착제는 혈구와 혈장 모두가 접착성분이 있으므로(Meyer, 1950) 신선한 용액상태로 주로 목재접착에 사용되어 왔으나 빠른 변성으로 그 사용

에 제한을 갖고 있었다. 그러나 혈액접착제가 근세에 들어와 미국을 위시하여 급성장을 하게 된 것은 두 가지 큰 이유가 있다. 그 하나는 혈액을 물에 녹을 수 있는 분말로 건조시키는 방법(Eichholz, 1907)을 개발한 것이 첫 번째 이유이고, 둘째로 1차 세계대전 동안 비행기 제조에 사용되는 내수성 합판을 제조하기 위하여서는 그 당시로서는 혈분접착제를 이용, 열경화시키는 방법이 최상의 방법이였기 때문이다. 따라서 유럽과 미국은 1931년에 페놀수지가 1937년에 아미노수지가 발명될 때까지 혈액접착제가 최고의 자리를 지켜 왔으나 계속 사용되고 있었던 유럽과는 달리 미국의 경우는 내구성과 내수성이 좋고 작업이 간단한 페놀수지에 급속히 대치되어 2차 세계대전까지 거의 사용되지 않았었다. 2차 세계대전으로 내장용 내수합판의 요구가 증가됨에 따라 다시 혈액접착제가 미국에서 사용되기 시작하였으며 단판접착과 합판제조에

*1 접수 1996년 1월 10일 Received January 10, 1996

본 연구는 농림수산기술개발사업의 지원에 의해 수행되었음.

*2 충남대학교 농과대학 College of Agriculture, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

열경화방법만으로 제한되어 사용했던 혈액접착제도 2차 세계대전 이후 단백질접착제의 재료와 기술의 발전에 힘입어 고알카리형 제조방식에 따라 1980년대까지 사용되어 왔다. 1973년 오일쇼크 기간동안 페놀수지의 대용으로 직각적으로 혈액접착제를 사용하였으나 최근에는 합성수지에 밀려 거의 사용되지 않게 되었다. 미국의 예를 들면 1945년부터 1955년까지 매년 1천5백만 파운드가 목재공업에 사용되었고 1960년대에는 급속한 합판산업의 팽창과 혈액접착제의 가격에 힘입어 5천만파운드, 1970년대에 2천5백만파운드, 1980년대에 3백30만파운드, 1986년에 1백만파운드(ACS, 1989)로 계속 급감하고 있는 실정이다.

일본의 경우는 1950년대에 高島(1952, 1953, 1956, 1957, 1958, 1960, 1961)를 중심으로 10여편의 혈액접착제에 대한 연구가 말 혈액의 성분에 따른 접착강도, 혈액단백질의 등전점에 있어서의 접착강도, 요소수지와 혈액접착제의 혼용에 대한 연구를 합판제조를 중심으로 진행하였으나 60년대 이후는 연구한 바 없으며 이점은 미국도 마찬가지로 접착제 핸드북 1판(1962)의 경우는 57편의 참고문헌이 소개되었으나 제2개정판(1977)은 6개의 참고문헌이 소개되었고 제3개정판(1990)은 혈액접착제에 자체에 관한 정보 일체가 완전히 사라지고 CASEIN만 다루고 있는 실정으로 미루어 보아 이미 역사 속으로 사라졌다고 볼 수 있다.

농림수산부 통계(1995)에 의하면 1994년의 쇠고기 생산량은 1,473,000M/T, 돼지고기는 64,000M/T를 생산하였다. 국내의 경우 도축장에서는 소와 돼지만을 도축하는데 도살수가 적은 D시의 경우 하루에 도살되는 돼지 400두당 120톤(돼지 1톤 당 물 약 3톤)의 물이 생산을 위하여 소요되며 이 혈액과 물은 폐수종말장으로 유입되어 폐수처리비도 월 400만원을 낸다고 한다. 아마도 최소한이라 생각되는 이런 기준으로 따진다 하여도 서울 가락동과 마장동 도살장만의 경우 돼지를 하루에 400마리가 넘게 도축되는데 생산되는 혈액은 하루에 10톤, 여기에 사용되는 물량도 1,200톤에 달하며 물고기가 강에 살수 있는 5ppm 정도로 강을 정화하는데에 필요한 수량을 계산한다면 적어도 하루에 330,000톤이나 되는 많은 물이 필요하게 되며 지금처럼 그대로 방류하여 수질오염을 일으키지 않도록 처리를 한다면 전력소량과 처리비도 상당할 것이다. 결국 해마다 600,000톤의 돼지고기를 생산하기 위해서는 적어도 1,800,000톤의 물이 필요할 뿐만 아니라 이 폐수가 그대로 수질을 오염시키는 원인이 되거나 이를 정화하는데에는 495,000,000톤이라는 많은 물이 필요하게 되며 폐수처리하기 위하여서도 많은 경제

적 부담을 갖게 함으로써 결국 축산업의 발전을 저해하는 요인으로 작용할 것은 자명한 일이다.

미국화학회(ACS, 1989)는 보속자원으로부터의 접착제라는 책에서 밝힌 혈액접착제의 미래에 대하여 결정적으로 제한될 수 밖에 없으며 한 마디로 압축한다면 합성수지로 완전히 대체되는 것은 시간문제이고 이미 끝났다고 보고 있다. 그 이유는 공정상 혈액채취, 분리 및 건조가 까다롭고 가격면에서 요소수지나 페놀수지보다 상대적으로 비싸고(Detlefsen, 1989 : 요소수지의 6배, 페놀수지의 1.5배), 내구성면에서 박테리아나 균의 침해를 받을 수 있기 때문에 설명하고 있다. 그러나 방부문제 는 알카리처리 열경화방법을 택하면 항균 및 내수시험에 합격할 수 있으며(Lambuth, 1967) 완전 옥외용일 경우 방부제(나프탄동염, TBTO, 퀴놀린동 등)를 0.5~5% 첨가함으로써 해결할 수 있다. 압력을 많이 주지 않아도 접착력이 좋고 합성수지만큼 강하고 접착력과 내수성, 작업성이 좋아 그동안 외장용 합판제조에 사용하여 왔음에도 불구하고 사양길에 접어들어 접착제 핸드북에서도 이미 다루지 않고 있다. 합성수지에 비하여 아무런 특이 없다고 판단하고 있기 때문이다. 그러나 지구의 식유부존자원의 고갈과 환경문제의 대두로 환경처리에 따른 처리비가 가중됨에 따라 도축폐기 혈액으로부터 혈액접착제의 생산가격이 상대적으로 저렴하게 될 뿐만 아니라 기술개발을 통한 혈액접착제 가격을 낮추고 또한 천연 혈액접착제의 단점을 보완할 수 있는 공결합방법이나 내구성 및 보존성 개선방법을 강구하고 합성수지의 단점인 포름알데히드 방산 문제를 해결하는 포착제로의 역할과 경화시간의 단축, 작업성 향상, 공극충전성 향상 및 내수성, 내노화성 향상 등 기술을 개발함으로써 혈액접착제에 대한 연구는 축산폐기물의 자원화를 통한 축산업의 발전은 물론 목재산업의 발전과 쾌적한 주거환경을 위한 일석삼조의 효과를 얻어 국가발전에 크게 공헌하리라 기대한다.

한편 혈분단백질의 변성제로서 특별한 경우가 알카리형 페놀수지로서 적당한 알카리도를 갖고 있을 때 상용성이 좋으며 합판접착제로서 보통 사용되고 있는 고알카리형 페놀수지는 혈분접착제의 겔화를 촉진시킨다(Ash, 1957). 이러한 특별한 작용은 혈분접착제와 페놀수지를 혼합 사용 가능하게 하였다. 저함량의 페놀수지를 혈분접착제에 혼합할 경우 혈분접착제의 방부성능까지 담당하기 때문에 중-외장용으로 널리 이 방법이 사용되었었다. 또한 페놀수지가 추가 될 경우(외장용 합판) 페놀수지에 적은 양의 혈분을 첨가할 경우 페놀수지의 열압시간을 20~30% 단축시키고 열압온도를 낮추는 작용을 한다

고 알려졌다. (Monsanto Co. 1968) 또한 외장용 내수 합판제조에 위한 공기주입 저비중 페놀접착제 제조에 위한 거품제로서 혈분접착제를 사용하여 접착제 가격을 25%나 절약하고 있으며 이 방법은 지금도 사용하는 것으로 알려져 있다. (Nylund, 1987)

따라서 현재 수질오염을 일으키고 있는 도축 폐기물인 혈액을 이용하여 기존의 건조에 의한 혈액접착제 제조방법과는 달리 접착제 가격을 낮추기 위하여 새로 개발된 TCA 침전법으로 혈액내의 수분과 염류를 건조하지 않고 간단히 TCA에 의하여 serum protein을 침전 분리하여 혈액접착제를 개발하고 이를 합판에 적용하여 그 적정 단판함수율과 열압조건을 규명하고 현재 사용되고 있는 아미노수지와 그 특성을 비교 검토한 제1보(李, 1965)에 이어 본 연구는 TCA 침전혈분을 페놀수지에 첨가하여 콘테이너합판이나 콘크리트형틀 및 외장용 합판 등 제조에 널리 사용되는 페놀수지 합판에 미치는 효과를 검토하고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 목질재료

단판제조용 원료수종은 중판(2.4mm 두께)은 라디에 타소나무(*Pinus radiata*) 표판(1.2mm 두께)은 Malas(*Homallium foetidum*)로서 현재 A사에서 사용되는 단판을 사용하였다. 단판 함수율은 5%로 건조하였다.

2.1.2 목재접착제

페놀수지 : 고알카리형 페놀수지(PF)의 제조 물비는 페놀 : 포름알데히드 : 가성소다 비가 1 : 1.63 : 0.36으로 실험실에서 제조하였으며 불휘발분은 40%로 조정하고 pH는 10.3, 점도는 24cp였다.

혈액종류는 도축장에서 발생하는 신선한 성돈의 혈액을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 TCA 침전혈액제 제조 방법

돼지 도축시 발생하는 도축혈액으로부터 도축 즉시 혈액응고 방지처리를 한 후 원심분리기를 거쳐 혈청과 혈구로 분리된다. 분리된 혈청을 최종 농도가 2% TCA (Trichloroacetic acid) 되게 첨가한 후 침전된 혈청 단백질을 간단하고 쉽게 원심 분리하여 얻는다. 이렇게 얻어진 혈청 단백질의 pH는 2.7이었으며 이것을 건조분말화하여 건조분말형 TCA 혈액제를 제조하였다.

2.2.2 페놀수지와 TCA 혈액제 혼합비

TCA 혈액제를 PF의 전건중량비로 10%, 20% 첨가하였다.

2.2.3 합판의 제조

단판함수율은 5%로 조정하고 표판 1.2mm, 중판 2.4mm인 이중 수종을 이용한 3매합판을 제조하였다. 열압조건은 페놀수지의 경우 예비시험결과 140℃, 5분, 10kgf/cm²으로 하고 열압온도에 따른 시간을 보기 위하여 3분, 4분, 5분의 3조건으로 달리 제조하였다. 접착제 도포량은 30g/(30×30)cm²였다. 총 28개의 합판을 제조하였으며 합판의 면적은 250×250(mm²)으로 처리당 4만복 제조하였다.

2.2.4 합판의 물성조사

제조된 합판의 물리·기계적 성질을 조사하기 위하여 KSF 3101-1987에 의하여 상대 접착력, 준내수 및 내수 집착력, 비중, 함수율을 측정 검토하였다.

2.2.5 통계처리

제조한 합판의 물리·기계적 성질은 각 측정 항목당 한 합판에 대하여 5개 씩의 시험편을 채취하여 측정하고 평균을 내었으며 그룹간의 유의성검정은 Duncan의 다중검정을 행하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PF수지에 대한 TCA 혈분 혼합에 따른 효과

혈액접착제는 대두접착제와는 달리 황화합물에 의하여 영향을 받지 않으나 알데히드에는 민감하고 또한 소석회, 암모니아 등 알칼리용액에서는 잘 분산되고 접착력 또한 향상된다. 알칼리형 페놀수지는 특별한 변성제로서 적당한 알칼리도를 갖고 있을 때(Monsanto Co., 1968) 상용성이 좋은 것으로(Pizzi, 1989) 보고되고 있으나 합판용접착제로 사용되고 있는 높은 알칼리형 페놀수지는 급속한 겔화를 야기시키는데(Carmichael, 1945) TCA 침전혈액제는 pH가 2.7이므로 고알카리형 페놀수지의 높은 pH를 떨어뜨리면서 표1 및 그림1과 같이 아주 좋은 결과를 나타내고 있다.

3.1.1 합판의 비중 및 함수율

PF합판의 비중에 미치는 TCA 혈분 첨가의 영향은 표1과 같이 처리간 유의차가 없는 것으로 나타났다. 또한 함수율에 미치는 영향은 열압시간이 5분일 경우, 혈분을 첨가하면 합판함수율이 대조구에 비하여 유의차가 확실히 나타나며, 열압시간이 감소되더라도 혈분처리가 합판함수율을 떨어뜨리고 있음을 표1에서 알 수 있다.

3.1.2 합판의 접착강도

PF합판의 접착력에 미치는 TCA 침전혈액제의 혼합비

Table 1. Physical and mechanical properties of plywood bonded with PF-TCA Blood adhesive.

Factor Adhesives	Physical properties						Mechanical properties					
	Density (g/m ³) (F=3.11:ns)	M.C(%)		Dry(F=10.08**)			Wet(F=68.5**)			Boil (F=51.6**)		
		(F=13.1**)	Duncan test	Strength (kgf/cm ²)	WF (%)	Duncan test	Strength (kgf/cm ²)	WF (%)	Duncan test	Strength (kgf/cm ²)	WF (%)	Duncan test
PF con -5min	0.65±0.0078	4.37±0.31	A	14.98±1.1	56	C	18.9±2.8	44	B	14.84±3.39	34	B
PF(10%)-3min	0.65±0.0032	4.34±0.39	A	12.98±1.64	31	D	0	0	E	0	0	C
PF(10%)-4min	0.62±0.0092	3.61±0.61	B	14.60±0.66	53	C	14.3±0.81	26	C	14.19±1.93	36	B
PF(10%)-5min	0.62±0.0014	3.25±0.27	C	17.2±0.88	74	AB	24.1±2.2	46	A	22.4±3.1	55	A
PF(20%)-3min	0.65±0.0035	3.92±0.13	B	15.28±1.16	59	BC	5.89±4.29	8	D	0	0	C
PF(20%)-4min	0.63±0.0049	3.86±0.17	B	17.1±1.24	45	AB	17.3±1.35	35	BC	16.7±3.98	35	B
PF(20%)-5min	0.63±0.0219	3.81±0.33	B	19±1.78	55	A	24±0.22	55	A	22.9±2.88	71	A

* K.S of plywood bonding shear strength : 7.5kgf/cm².

* K.S of plywood moisture content : below 13%.

PF(10%) : PF O.D. wt. 100parts+TCA-blood powder O.D. wt 10parts.

PF(20%) : PF O.D. wt. 100parts+TCA-blood powder O.D. wt 20parts.

Hot pressing condition : 10 kgf/cm²-5 min-140℃.

Spread rate : 333g/m².

과는 그림1 및 표1과 같이 열압시간이 5분일 때 상대접착력의 경우 20%첨가시 27%, 10%첨가시 15%, 준내수접착력의 경우 20%첨가시 27.5%, 10%첨가시 27.9%, 내수접착력의 경우 20%첨가시 54%, 10%첨가시 51%로 모든 접착력이 공히 향상되었으나 특히 자비처리한 내수접착력의 향상은 10%, 20%첨가 공히 50% 이상의 접착력 향상을 가져왔다. 이와 같은 향상은 알카리형 페놀수지는 특별한 변성제로서 적당한 알카리도를 갖고 있을 때(Monsanto Co., 1968) 혈분접착제와 상용성이 좋은 것으로(Pizzi, 1989) 보고되고 있고 합판용 접착제로 사용되고 있는 높은 알카리형 페놀수지는 급속한 겔화를 야기시키는데(Carmicael, 1945) TCA침전혈액제는 pH가 2.7이므로 고알카리형 페놀수지의 높은 pH를 떨어뜨리면서 동시에 수지의 고형분을 증가시키기 때문인 것으로 생각된다. 또한 TCA침전혈액제의 첨가에 따른 열압시간의 효과를 보면 표1 및 그림1과 같이 열압시간이 4분으로 1분 단축되었을 경우 상대접착력은 대조구에 비하여 10%첨가는 같은 그룹이고 20%첨가는 14% 접착강도 상승이 왔고, 준내수의 경우 10%는 다소 떨어졌으나 20%첨가는 같은 그룹으로 나타났으며 자비 내수접착력의 경우 10%, 20%첨가 공히 대조구와 같았다. 열압시간이 3분의 경우는 상대접착력의 경우 20%첨가는 대조구보다 다소 높았으나 같은 그룹이고 10%첨가는 대조구보다 낮았으며 모두 KS규격을 만족시켰으나 준내수 및

내수접착력은 모두 실패하였다. 이유는 경화제 첨가 안된 페놀수지는 5분 정도에서 완전경화되기 때문에 3분에서는 접착력을 충분히 발휘하지 못한 것으로 생각된다. 따라서 페놀수지에 대한 TCA혈분을 10~20%첨가시 상태, 준내수 및 내수접착력 공히 크게 향상되었으며 특히 자비내수접착력의 경우 50% 이상의 내수접착력 향상을 가져왔다. 열압시간 단축면에서 보면 대조구의 5분에서 TCA혈분을 20% 첨가하여 4분으로 낮추어도 충분하였다. 따라서 이 결과는 열압시간이 20% 감소되는 것이며 기존 결과와 같은 결과를 보여주고 있다(Gossett, 1959).

4. 결 론

본 연구는 수질오염을 일으키는 도축폐기물인 도축혈액을 이용하여 기존 혈액접착제 제조방법과는 달리 접착제가격을 대폭 낮추는 새로 개발된 TCA침전방법으로 혈액내의 수분과 염류를 건조하지 않고 간단히 TCA에 의하여 serum protein을 침전 분리하여 제조된 혈분을 페놀수지에 첨가하여 외장용 합판등에 널리 사용되는 페놀수지합판의 성질에 미치는 효과를 검토하고자 실시한 결과 페놀수지에 10~20%의 TCA침전혈분제를 혼합하면 상태 및 준내수, 내수접착력이 월등히 향상되며 또한 20%첨가시 열압시간이 20% 단축되는 결과를 얻었다.

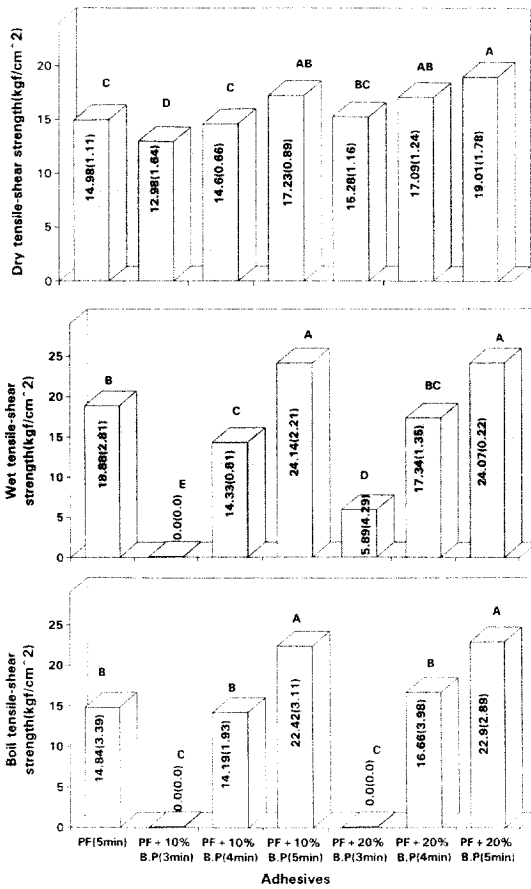


Fig. 1. Adding effect of TCA-precipitated blood powder on tensile-shear strength of PF adhesive.

참고 문헌

1. Ash, J.R., and A.L. Lambuth. 1957. U.S. Patent 2,817,639
2. Carmichael, O.C. 1945. U.S. Patent 2,375,195
3. Detlefsen, W.D. 1989. *In* : Adhesives from renewable resource. Hemingway, R.W. Blood and Casein Adhesives for Bonding Wood. ACS : 445
4. Eichholz, W. 1907. German Patent 199,093

5. Gossett, J.M. *et al.* 1959. U.S. Patent 2,874,134
6. Lambuth, A.L. 1967. U.S. Patent 3,324,103
7. Lambuth, A.L. 1977. Blood Glues. *In* : Handbook of Adhesives, 2nd ed., Skeist, I. Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York : 181
8. Lee, H.H. 1983. Blood glue. *In* : Forest Products. Hyung Moon Pub. Co. Seoul : 113
9. Lee, H.H. 1981. Plywood. *In* : Forest Products. Hyung Moon Pub. Co. Seoul
10. Lee, H.H. 1995. Manufacture of plywood bonded with TCA-precipitated blood glue. KSFT 6 on publishing
11. Meyer, K.H. 1950. Natural and Synthetic High Polymers. Wiley-Interscience. New York : 572~584
12. Monsanto. Co. Product Bulletin. 1968. PF 3097 Phenolic Resin Adhesive for Exterior Type Softwood Plywood. Schedule No. PG1976. Seattle, WA.
13. Nylund, S. 1987. Foam Gluing Innovations. Proceedings of the Forest Products Research Society Conference on Structural Wood Composite November. Madison, WI.
14. Pizzi, A. 1989. Blood Glues. *In* : Wood Adhesives Vol. 2. Marcel Dekker Inc. New York
15. Sellers, T.Jr. 1985. Plywood and Adhesive Technology. Marcel Dekker, Inc. : 353
16. Takashima T., H. Kayamori, and S. Mote-gi. 1956. Researches on blood glue(VIII). *J. Japan Forestry Society* 38(7) : 273~275
17. Takashima, T, and K. Ariga. 1957. Researches on Blood Glue(XI). *Mokuzai Gakkaishi* 3(2) : 71~74
18. Takashima, T, and K. Ariga. 1958. Researches on Blood Glue(XII). *Mokuzai Gakkaishi* 4(1) : 10~14
19. Takashima, T., K. Ariga, and M. Chubachi. 1960. Researches on Blood Glue(XIII). *Mokuzai Gakkaishi* 4(1) : 10~14