

## 합판 접착제의 첨가제로서 폴리에틸렌의 이용\*1

오 용 성\*2

## Use of Polyethylene as an Additive in Plywood Adhesive\*1

Yong-Sung Oh\*2

### ABSTRACT

A low density polyethylene(LDPE) was examined as an additive in phenol-formaldehyde(PF) resin adhesive for bonding radiata pine plywood. The LDPE was supplied by the commercial manufacturer. The LDPE was compared to a commercial filler commonly used in structural plywood adhesives in the United States. The adhesive mixes were made by following the recommended procedure of Georgia-Pacific Resins Inc., using plywood-type PF resin. A total of 48 three-ply plywoods, 6.3 mm nominal thickness and 30 by 30 cm in size, were made at two press times (4 and 5 min), two press temperatures (150 and 160°C) and 30 minute assembly times for four adhesive mixing types. Evaluations of the LDPE addition were carried out by performance tension shear tests after two cycle boil aging tests on plywood per the U.S. Product Standard PS I-83. After accelerated-aging tests, plywoods were exhibited no delamination. The test results included tension shear strength and estimated wood failure values. The plywood test results support the use of polyethylene as an additive in plywood adhesives.

*Keywords* : Filler, extender, phenol-formaldehyde resin adhesive, radiata pine plywood, low density polyethylene

### 1. 서 론

열경화성 접착제인 phenol-formaldehyde(페놀) 수지는 구조용 합판, laminated veneer lumber (LVL)과 oriented strandboard(OSB) 등과 같은 외장용 패널의 접착제로 사용되고 있다. 1996년 화학경제연구원의 보고에 의하면 1994년 페놀수지의 수입량은 16,200톤이었고, 국내 총생산량은 90,000톤으로, 1993년의 생산량 83,500톤과 비교해서 국내 생산량은 7.8% 증가하였고, 앞으로도 국내 생산량은

10% 정도의 증가율이 예상되고 있다(1996 화학연감, 1997). 페놀수지의 수요는 매년 일정한 수준이 필요하지만, 반면에 페놀수지의 가격은 제조원료인 페놀의 가격이 인상됨에 따라서 매년 15%이상 인상될 전망이다(1996 화학연감, 1997). 구조용 합판의 제조에 사용되는 페놀수지는 수지가 목재 세포내로의 과도한 침투를 방지하기 위해서 점도를 증가시키고, 접착제 혼합물에서의 페놀수지 고형분량을 대략 24-28%로 감소시키기 위해서 증량제, 충전제, 무기성분과 알카리등을 혼합하여서 사용된다(Sellers, 1985). 페놀수지만으로는 목재 단판의 표면에 존재하는

\*1 접수 1997년 6월 23일 Received June 23, 1997

\*2 영남대학교 자연자원대학 College of Natural Resources, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

lathe check과 같은 크고 많은 공극을 채울 수가 없을 뿐만 아니라 증량제와 충전제등의 첨가제에 의해서 변형되지 않으면 접착된 후 접착층이 쉽게 파괴된다(Sellers & Gardner, 1989).

1939년 최초로 상업용 폴리에틸렌이 생산된 이후, 현재 폴리에틸렌은 주된 상업용 고분자 물질의 하나가 되었다. 1994년에 low density polyethylene (저밀도 폴리에틸렌)과 high density polyethylene (고밀도 폴리에틸렌)의 국내 생산량은 각각 1,021,000톤과 1,287,000톤이었다(1996 화학연감, 1997). 폴리에틸렌의 주요 시장으로는 포장용 필름, 장난감 그리고 전선 피복 등과 같은 다양한 산업분야에서 사용되고 있다(Rosato & Diamattia, 1991). 특히, 포장용 필름은 국내의 저밀도 폴리에틸렌 생산의 70% 정도로 추산된다(1996 화학연감, 1997). 폴리에틸렌은 수지 안정화, 표면의 모습 그리고 mold flow를 위해서 열경화성 접착제에 첨가되는 물질로서 사용된다(Rosato & Diamattia, 1991).

1993년 미국에서는 플라스틱과 관련된 쓰레기의 양이 쓰레기 총량의 무게에 대해서 9%에 이르고 있으며 2000년에는 13%까지 증가될 것으로 전망된다(Mckeever *et al.*, 1995). 최근 국내에서도 자연환경 보존 및 보호를 위해서 쓰레기 종량제를 시행하였고 그 후 많은 양의 플라스틱등 재활용 물질들이 쓰레기로부터 분리 수거되고 있다. 이런 플라스틱 물질 중에서 폴리에틸렌은 많은 양을 점유하고 있다.

본 연구의 목적은 실험실에서 합성된 합판 접착용 페놀수지 접착제와 첨가제로서 저밀도 폴리에틸렌을 이용하여 실험실 합판을 제조하고 접착력을 평가하기 위하여 합판에 대한 전단 인장강도시험을 수행하여 첨가제로서의 가능성을 확인하기 위한 것이다. 폴리에틸렌은 상업용 충전제와 함께 접착제 혼합과정을 사용하여 여러 가지 열압력 조건에서 실험실용 합판이 제조되어서 비교 되었다.

Table 1. Synthesis charges for plywood-type phenol-formaldehyde resin.

Material ingredients	Amount (moles)
Phenol	1.00
Sodium hydroxide	0.25
Water	1.31
HCHO	3.79

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 Phenol-formaldehyde 수지의 합성

페놀수지의 합성과정은 발열반응을 조절하기 위한 가장 좋은 조건을 측정하기 위해서 3-L 유리 반응기에서 수행되었다. 일반적인 수지합성과정은 Tahir (1989)에 의해서 수행된 방법과 유사하다. 이 페놀수지는 미국에서 20여년 전 부터 구조용 합판을 접착하기 위해서 사용되고 있는 resol형이었다(Sellers, 1985). 이 페놀수지는 수지 고형분량이 45%를 목표로 합성되었고 합성에 사용된 물질의 성분들은 Table 1에 보고되어 있다.

### 2.2 Phenol-formaldehyde 수지의 물리적인 성질

합판제조를 위해 실험실에서 합성된 페놀수지는 표준분석방법에 의해서 물리적 성질들 즉, 비휘발성분, pH, 유리 포름알데히드량, 겔화시간 및 비중 등이 측정되었고, 그 결과는 Table 2에 요약되어 있다.

### 2.3 충전제 및 폴리에틸렌

본 실험에서 사용된 충전제로서는 현재 미국 남동부지역의 구조용 합판생산 공장에서 폭넓게 사용되고 있는 furfural process의 잔사인 Cocob<sup>®</sup>을 사용하였다. 이 충전제의 함수율은 8~10%이었으며 크기는 75 $\mu$ m(200mesh) screen을 통과한 것이다. 저밀도 폴리에틸렌은 미국의 상업용 폴리에틸렌 제조업체로부터 얻어졌다. 이 저밀도 폴리에틸렌의 평균 크기는 20micron이었으며, melt index는 22g/10min이었고, 밀도는 0.915g/cm<sup>3</sup>이었다.

### 2.4 합판의 제조 및 평가

합판제조에 사용되는 단판은 뉴질랜드산 radiata pine으로서 국내의 상업용 합판제조 공장으로부터 공급을 받아서 사용하였다. 건조된 단판의 평균 두께는

Table 2. Typical physical properties of phenol-formaldehyde resin used in this study

Properties	PF resin
Nonvolatile solids (%)	43
pH	11.3
Free formaldehyde (%)	0.23
Gel time (at 100 $^{\circ}$ C) (min)	25
Specific gravity (25 $^{\circ}$ C)	1.2

2.1mm이고 함수율은 합판제조할 당시에 4~6%이었다. 단판은 30×30cm의 크기로 절단하여 사용하였다. 합판용 페놀수지 접착제 혼합물은 미국 Georgia Pacific Resins, Inc.의 추천된 방법에 따라서 수행되었고 혼합된 물질의 성분들은 Table 3에 요약되어 있다. 4종류의 페놀수지 접착제 혼합물에 대하여 12개의 3-ply 합판 (6.3mm의 두께와 30cm×30cm의 크기)이 2개의 열압온도(150℃, 160℃)와 2개의 열압시간(4분, 5분) 그리고 30분의 퇴적시간으로 각 조건들에 대하여 3 반복으로 제조되었다. 전체 48개의 합판들이 제조되었다. Double roll coater를 사용하여서 단판들에 접착제 혼합물을 214g/m<sup>2</sup>(44lb/1000ft<sup>2</sup> of single glue)를 가한 후 퇴적시켰다. 퇴적된 판넬들은 실내온도에서 1.103kPa의 압력으로 냉압력되었고 1.379kPa와 150℃와 160℃ 조건에서 열압력되었다.

합판의 접착성능은 U.S. Products Standard PS I-83, plywood shear tests for exterior application(National Standard Bureau, 1983)에 의해서 평가되었다. 48개의 판넬들로부터 5개씩의 전단 시험편들은 82.5mm의 길이와 25.4mm의 넓이로 제조되었고 이렇게 잘려진 면은 25.4mm<sup>2</sup>의 정사각형의 전단 면적을 제공하여 준다. 시험편들은 4시간 동안 물속에서 끓여지고, 20시간 동안 oven에서 건조시켜서 4시간 동안 다시 끓여진 후 냉수로 냉각시켜서 젖은 상태로 Instron universal testing machine에서 인장전단강도가 수행되었다. 인장전단강도는 load dial로부터 기록되었고 전단 면적의 목재파괴율이 육안으로 5%씩 관찰되어서 평가되었다.

## 2.5 통계분석

인장전단강도와 목재파괴율이 Statistical Analysis

**Table 3.** Plywood adhesive mix composition used in this study.

Adhesive mix ingredients	Adhesive mix type* <sup>1</sup>			
	I	II	III	IV
Water	55	55	55	55
Phenol-formaldehyde resin	30	30	30	30
Extender (Proteinaceous)	6	6	6	6
Filler (Lignocellulosic)	6	4.5	3	-
Polyethylene	-	1.5	3	6
NaOH	3	3	3	3
Total mix	100	100	100	100

\*<sup>1</sup> Parts by weight.

System(SAS; SAS Institute, 1988) programing package를 이용하여 분석되었다. 완전임의 배치법에 의한 분산분석(ANOVA)이 촉진 노화 처리방법에 의한 목재파괴율과 인장전단강도의 효과들을 분석하기 위하여 사용되었다. 최소유의차(LSD)에 의한 유의성도 검정되었고(P<0.05). 이 분석에서 조사된 효과들은 폴리에틸렌의 첨가량, 패널의 열압온도와 패널의 열압시간이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 목재파괴율

구조용과 산업용 합판에 대한 U.S. Product Standard PS I-83(National Standard Bureau, 1983)에 의하면 외장용 합판에 대하여 85%의 목재파괴율을 그리고 외장용 접착제로 접착된 내장용 합판에 대하여 80%의 목재파괴율을 요구한다. 합판의 시험편들은 촉진 노화 처리과정으로 4시간 동안 끓는 물에 침적시키고 건조시킨 후, 다시 4시간 동안 끓는 물에 침적시킨 후, 그 시험편들의 단판의 접착층에서 어떤 분리도 관찰할 수 없었다. 접착제 혼합물 Type I(control)과 3종류의 폴리에틸렌 첨가로 제조된 합판의 목재파괴율이 Table 4에 요약되어 있다. 전체 평균으로 control로 제조된 합판의 목재파괴율은 폴리에틸렌을 첨가하여 제조된 합판의 목재파괴율 보다 높았다. ANOVA 결과에 의하면, 접착제 혼합물, 열압온도와 열압시간들간의 상호작용은 목재파괴율에 5% 수준에서 영향을 주지 못했다. 다른 주된 요인들간의 상호작용도 목재파괴율에 5% 수준에서 영향을 주지 못했다. 4가지의 페놀수지 접착제 혼합물의 종류에 따라서 합판의 목재파괴율에 1% 수준에서 영향을 주었다. 그러나 2개의 열압력 온도(150℃, 160

**Table 4.** Wood failure percentages of plywood shear specimens for all processing variables.

Press temperature (°C)	Press time (min)	Adhesive mix type			
		I	II	III	IV
		(unit : %)			
150	4	93* <sup>1</sup>	93	88	77
	5	93	90	87	84
160	4	98	93	87	85
	5	94	85	89	80

\*<sup>1</sup> Values represent average wood failure percentages of 20 test specimens.

**Table 5.** Wood failure and shear strength values for adhesive mix type.

Adhesive mix type	Wood failure (%)	Shear strength (kPa)
I	95 A*	1458 A*
II	90 AB	1412 A
III	88 BC	1390 A
IV	82 C	1188 A

\*<sup>1</sup> Means with the same capital letter are not significantly different at the 5% level.

℃)와 2개의 열압시간들(4분, 5분)은 목재파괴율에 영향을 주지 못했다(5% 수준). 이 결과는 150℃의 열압력 온도에서 4분의 열압시간으로 접착된 합판이 적절히 경화되었다는 것을 지적해준다.

Table 5에 요약되어 있는 폴리에틸렌의 첨가에 대한 목재파괴율의 LSD 결과에서는 control로 접착된 합판의 목재파괴율이 가장 높게 나타났으며, 폴리에틸렌의 첨가량을 증가시키에 따라서 목재파괴율은 감소되었다. 열압온도에 의한 LSD의 결과에서는 높은 온도에서 접착된 합판의 목재파괴율은 낮은 온도에서 접착된 합판의 목재파괴율과 5% 수준에서 유의성이 없었다(Table 6). 열압시간에 있어서는 4분과 5분으로 제조된 합판의 목재파괴율은 5% 수준에서 유의성이 없었다. 그러나 전술한 바와같이 접착제 혼합물 Type IV를 제외한 모든 실험조건에 대한 목재파괴율은 외장용 합판의 목재파괴율이 최소 조건인 85%를 초과하므로 접착제 혼합물 Types I, II와 III은 모든 실험조건에서 다르지 않다.

### 3.2 인장전단강도

Control 충전제와 폴리에틸렌을 첨가하여서 제조된 합판의 인장전단강도가 Table 7에 요약되어 있다. 전체평균으로 폴리에틸렌 첨가에 따른 인장전단강도에서는 Control 충전제로 제조된 합판의 인장전단강도가 폴리에틸렌 첨가로 제조된 합판의 인장전단강도 보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 폴리에틸렌이 접착제층 내에서 응력들을 전달하는데 나쁘게 기여했다는 것으로 지적된다. ANOVA 결과에서는 접착제 혼합물, 열압온도와 열압시간들간의 상호작용은 인장전단강도에 5% 수준에서 영향을 주지 못했다. 다른 주된 요인들간의 상호작용도 인장전단강도에 5% 수준에서 영향을 주지 못했다. 4가지의 페놀수지

**Table 6.** Wood failure and shear strength values for hot press temperature.

Hot press temperature (℃)	Wood failure (%)	Shear strength (kPa)
150	89 A*	1419 A*
160	90 A	1306 A

\*<sup>1</sup> Means with the same capital letter are not significantly different at the 5% level.

**Table 7.** Tension shear strength of plywood shear specimens for all processing variables.

Press temperature (℃)	Press time (min)	Adhesive mix type			
		I	II	III	IV
150	4	1138*	1262	1296	1089
	5	1420	1627	1400	1206
160	4	1862	1227	1475	1124
	5	1413	1524	1393	1337

\*<sup>1</sup> Values represent average shear strength of 20 test specimens.

접착제 혼합물의 종류도 합판의 인장전단강도에 5% 수준에서 영향을 주지 못했다. 2개의 열압력 온도(150℃, 160℃)와 2개의 열압시간들(4분, 5분)도 인장전단강도에 영향을 주지 못했다(5% 수준).

Table 5에 요약되어 있는 LSD 결과에서는 control로 접착된 합판의 인장전단강도와 3가지의 폴리에틸렌 첨가량으로 접착된 합판의 인장전단강도가 5% 수준에서 유의성이 없었으나, 폴리에틸렌의 첨가량이 증가됨에 따라서 인장전단강도의 감소되는 경향은 폴리에틸렌이 목재와 영구적으로 접착되지 않는다는 것을 지적해 준다. 일반적으로 높은 열압온도(160℃)에서 그리고 긴 열압시간(5분)에서 접착된 합판의 인장전단강도가 낮은 열압온도(150℃)와 짧은 열압시간(4분)에서 접착된 합판의 인장전단강도 보다 높게 나타났다. 그러나 이것들에 대한 LSD 결과에서도 높은 열압온도에서 접착된 합판의 인장전단강도는 낮은 열압온도에서 접착된 합판의 인장전단강도와 5% 수준에서 유의성이 없었으며(Table 6). 4분과 5분의 열압시간에 대한 합판의 인장전단강도는 5% 수준에서 유의성이 없었다.

## 4. 결 론

폴리에틸렌은 뉴질랜드산 radiata pine 합판을 제조하기 위한 페놀수지 접착제 혼합물의 첨가제로서 사용되었다. 현재 미국 남동부지역에서 구조용 합판의 페놀수지 접착제 혼합물에 보편적으로 사용되고 있는 Furfural process의 잔사인 Cocob<sup>®</sup> 충전제와 비교되었다. 폴리에틸렌으로 제조된 합판의 목재파괴율은 control로 제조된 합판의 목재파괴율과 차이가 있었다. 그러나 폴리에틸렌의 첨가에 대한 합판의 목재파괴율은 접착제 혼합물 Type IV를 제외한 혼합물 Types II와 III에서는 85% 이상을 나타내 준다. 이런 결과들은 폴리에틸렌이 합판의 접착제 혼합물에 사용되는 첨가제로서 사용될 수 있다는 것을 지적해 준다.

## 참 고 문 헌

1. McKeever, D. B., J. A. Youngquist, and B. W. English. 1995. Sources and availability of recovered wood and fiber for composite products. In: Proceedings 29th International Particleboard Symposium; Washington State University, Pullman, WA. : 197~214
2. National Standard Bureau. 1983. Product Standard PS I-83: Construction and Industrial plywood. U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
3. Rosato, D. V., and D. P. Dimattia. 1991. Designing with Plastics and Composites: A Handbook. Van Nostrand Reinhold, New York, NY : 440~445
4. SAS Institute. 1988. Statistical Analysis User's Guide. Release 6.03 Edition. SAS Institute, Cary, NC : 1028
5. Sellers, T. Jr. 1985. Plywood and Adhesive Technology. Marcel Dekker, NY : 661
6. Sellers, T. Jr., and D. J. Gardner 1989. Variables affecting the suitability of filler raw materials for adhesives used to bond structural plywood. *Forest Prod. J.* 39(3) : 34~38
7. Tahir, P. M. 1989. Synthesis and evaluation of organosolv lignin-modified phenolic resins for bonding southern pine plywood. M. Sc. Thesis. Mississippi State University. Publication No. 1350497, University Microfilm International (UMI), 300 North Zeeed Road, Ann Arbor, MI 48106-1346, USA : 94
8. 화학경제연구원. 1997. 1996 화학연감 : 128~169