

소나무수피 알칼리추출물의 한외여과 및 접착제 제조특성*1

조 남 석*2

Ultrafiltration and Adhesive Characteristics of Alkali-soluble Extracts from Radiata Pine Barks*1

Nam-Seok Cho*2

ABSTRACT

Alkali-soluble extracts were prepared from medium-sized barks of Radiata pine(*Pinus radiata*). There are difficulties in the production of extracts with uniform quality and in the preparation of adhesives with suitable viscosity. Ultrafiltration using an Amicon cell was subjected to fractionate extracts according to molecular sizes in order to overcome the above problem. The filtration efficiency was studied by using thin channel filtration systems. Adhesive manufacturing was also examined.

Removal of particles greater than 0.45 μ m from the extracts increased both filtration speed (flux) and yields of solids in the filtrates. Ultrafiltration with PM 10 membrane was very effective to fractionate and concentrate the extracts. Stiasny precipitates from the filtrates obtained by PM 10 membrane were very lower than that(83%) of the retentates. This ultrafiltration method was efficient for obtaining high yield purified phenolic compounds(mainly polyflavonoids) and thus important for preparing wood adhesives from barks.

The extracts were shown excessive high viscosities at the concentrations required for adhesive formulation, but this high viscosity and short gelation time was reduced by lowering pH of the extracts and addition of urea. The highest bonding strength of plywoods(340g/m² of adhesive spreads) was achieved with adhesive formulated by 100parts of mixed alkali extracts and urea(70/30,w/w), 10parts of p-formaldehyde and 3.5parts of wheat flour at pH 6, and by hot pressing at the conditions of 12kg/cm² at 120 $^{\circ}$ C for 10 minutes.

Keywords : Extracts, radiata pine bark, adhesive, tannin, ultrafiltration

1. 서 론

목재 소요량의 80 % 이상을 외재에 의존하고 있

는 우리나라는 기존의 목재 수출국의 별채 제한 조치로 인하여 수입선의 변경이 불가피하게 되었다. 이로 말미암아 목재 수종이 활엽수에서 침엽수로 바뀌는 매우 큰 변화가 일어나고 있다. 즉, 동남아시아와 북

*1 접수 1997년 9월 3일 Received September 3, 1997

본 연구는 한국과학재단 특정연구과제(93-08-00-03) 연구비 지원에 의해 수행됨.

본 연구를 화학가공에 의한 침엽수재의 품질개화 및 고부가 Biopolymer 개발연구의 제4보로 함.

*2 충북대학교 농과대학 College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

남미로부터의 활엽수재 수입이 시베리아와 뉴질랜드로부터의 침엽수재로 바뀌고 있는 현실이다.

침엽수재의 활용도를 높이는 의미에서 이들 자원으로 부터 부산물로 발생되고 있는 수피를 이용한 biopolymer 등 새로운 용도개발이 연구되고 있다. 전보에서는 침엽수수피의 수용성추출물의 양적 변이 연구(조·한, 1996), 알칼리성 추출물의 양적변이(조 등, 1997)를 검토하였고, 시베리아산 낙엽송 온수추출물을 집착제로 사용하기 위한 한외여과 특성(조, 1997)을 보고한 바 있다. 온수추출물의 경우 한외여과시 pH 의존성이 매우 컸으며, 집착제 제조시 겔화시간에 현저히 영향하였다. 그리고 한외여과는 Stiasny 반응성(Coppens *et al.*, 1980; 礮, 1956; 조·한, 1996)을 높였으며, 매우 효과적인 분획결과를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 가장 높은 알칼리추출물 함량을 가지는 라디에타소나무수피를 공시재료로 하여 알칼리추출물의 한외여과시 관련되는 여러가지 여과조건을 상세히 검토코자 하였으며, 이 추출액을 사용한 집착제 제조를 위한 적정조건인 구멍 및 높은 집착강도를 달성하기 위한 조건을 구명코자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시수종

국내에서 가장 수입량이 많은 뉴질랜드산 라디아타소나무재(*Pinus radiata*)수피는 청원군 소재 제재소에서 구득, 원료로 공시하였으며, 시료의 제조방법은 전보의 방법(조·한, 1996)과 동일하게 수행하였다.

2.2 추출물의 조제

소나무수피 10g에 2% NaOH 500ml를 넣고, 100℃에서 1시간 동안 추출하고 동양여지 No.2로 여과하였으며, 잔사에 대하여 동일한 조작을 반복하여 2 추출액을 합쳐 공시추출액으로 하였다. 동일한 조작을 수회반복하여 조제한 추출액 1.400ml를 진공농축하여 동결건조시켰다.

2.4 한외여과

동결건조한 추출물 5g을 증류수 500ml 및 10% NaOH를 사용하여 용해시키고 pH 8이 되도록 조절한다음, Amicon TCF 10 한외여과장치를 이용, 여과막의 모듈은 Thin channel PTGC membrane(분자

량 cut-off 10,000, 유효면적 40cm², 깊이 0.45mm) 및 PM 10 membrane(분자량 cut-off 10,000, 유효면적 40cm², 깊이 0.45mm)를 사용하여 25ml가 될 때까지 농축하였으며, 투과액과 잔사액 모두를 동결건조시켰다. 이때의 펌프속도는 100ml/min., 가동압력은 2kg/cm², 온도는 20℃였다.

2.5 추출물의 Stiasny reaction

동결건조한 수피추출물 100mg을 10ml의 증류수에 녹이고, 10M의 HCl 1ml 및 36~38%의 formaldehyde 2ml를 가한 후, 환류냉각기를 붙여 30분간 가열하였다. 반응혼액을 더운상태에서 유리여과기 1G3를 사용하여 여과시키고, 잔사는 10ml 정도의 온수로 5회 세척후 55℃에서 CaCl₂를 사용한 진공 건조기상에서 건조시켰다. Stiasny반응 수율은 출발물질에 대한 백분율로서 계산하였다.

2.6 집착제 제조

타닌계 집착제는 고형분 농도가 40% 되도록 농축한 소나무수피의 알칼리 추출물과 요소혼합물(70/30, w/w) 100부에 *p*-formaldehyde를 7, 10, 13, 16부, 소맥분 3.5부를 조합하고, NaOH를 사용하여 pH 4~pH 8로 변화시키면서 조제하였다.

2.7 집착력 시험

3mm 두께의 20×20cm의 라왕재 단판(합수율 12.3%)을 사용하여 3 ply 합판을 다음과 같은 조건으로 집착력시험편을 제조하였다.

집착제 도포량 : 320~380g/m²(양면도포)

Open assembly time : 20분

냉 압 : 7kg/cm², 7분

Closed assembly time : 30분~6시간

열 압 : 12kg/cm², 6~14분, 110~150℃

제조된 합판의 집착력시험은 KS 집착력 시험규격에 의거 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 한외여과 특성

침·활엽수재 수피로부터 얻는 수용성 추출물은 주로 polyflavonoids를 함유(Bae *et al.*, 1994; Foo *et al.*, 1983; Ham & Bae, 1995)하므로 이들

성분을 formaldehyde와 반응시켜 파티클보드 및 합판제조시 사용되는 접착제 원료로서의 용도개발이 매우 희망적이다. 그러나 균일한 품질의 추출물을 조제하는 일이 매우 어려운 문제점을 가지고 있다.

이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로서 약품의 첨가, 설파이트처리와 같은 많은 방법(송 등, 1990; 송·노, 1991; Foo *et al.*, 1983)들이 제안되었으나, 그 가운데 추출물의 분획(Yazaki, 1983; Yazaki, 1984; Yazaki, 1985; 조, 1997)이 가장 바람직한 방법으로 평가되고 있다. 분자 크기별로 추출물을 분획하는 효과적인 방법으로서 전술한 바와 같이 한외여과법이 채택되고 있다. 따라서 한외여과의 최적조건을 찾는다는 것이 분획효율의 최대화를 위해서 매우 필요하다.

목재 접착제 제조를 목적으로 하는 수피추출물의 균일한 품질을 유지시키는 가장 적당한 방법은 한외여과에 의해 추출물을 분자 크기별로 분획하는 일이다. 여기에서 사용되고 있는 여과에는 2가지가 있는데, 그 하나는 과도한 점성을 주게되는 큰 입자들의 제거이고, 다른 하나는 이러한 저분자량 화합물은 접착제로서의 성능을 저하시키는 glucose 및 arabinose와 같은 저분자량의 당을 제거하고, 동시에 polyflavonoids를 농축시키는 방법이다.

Yazaki(1983, 1984)는 추출물로부터 0.45 μ m 보다 큰 입자를 제거함으로써 여과속도를 높일 수 있었고, 동시에 여과액 중의 고형분 농도를 높일 수 있음

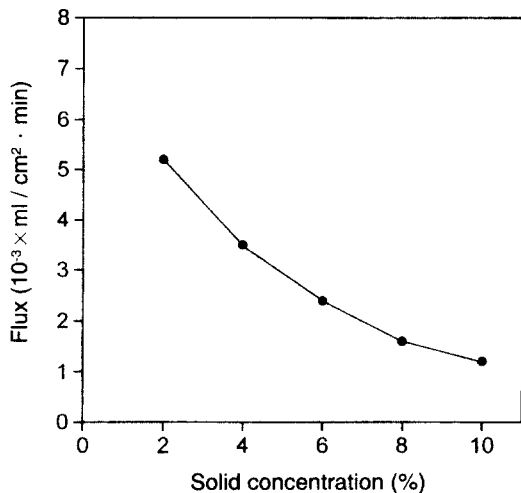


Fig. 1. The effect of solid concentration of extracts on flux.

Table 1. Fraction results of extracts smaller than 0.45 μ m by ultrafiltration

L / I	Membrane	
	PTGC	PM 10
Feeding volume (ml)	100	100
Filtration time (min)	65	40
Volume of filtrate (ml)	80	82
Initial conc. (%)	1.75	1.70
Final conc. (%)	8.00	7.80
Initial flux (ml/cm ² · min)	0.04	0.08
Final flux (ml/cm ² · min)	0.02	0.03
Retentate / Filtrate	65 / 35	62 / 38

을 확인하였다. 그리고 나아가서 추출물의 점성을 대폭적으로 변경시킬 수 있었다. 그림 1은 thin channel 시스템을 이용하여 0.45 μ m 보다 작은 입자의 추출물을 시료로 하여, 추출액의 유출속도(여과속도)에 미치는 유입농도의 영향을 나타낸것으로서 유입농도 2~10% 범위내에서는 유입되는 추출물의 고형분 농도가 증가되면 유출속도는 직선적으로 감소되는 것으로 나타났다.

또한 여과 과정에서 일어나는 한외여과 결과를 표 1에 나타냈는데, 2개의 여과막, PTGC 및 PM 10의 분획결과를 비교하였다. 유출속도에 있어서 PTGC가 2.89ml/cm² · min인데 대하여 PM 10은 18.8ml/cm² · min, 정도로 pM 10이 유출속도면에서 약 6배나 빠른 특성을 가지고 있는 막이었지만 표 1에서 보는 바와 같이 잔사액/여과액의 비가 PTGC 막이 65/35, PM 10의 경우 62/38로서 매우 유사한 결과를 보여주었다. Yazaki(1985)에 의하면 분자량 1000 cut-off막 사용시 여러 단을 거쳐야만 농축효과를 얻었다는 보고가 있는데 대하여, 이와 같이 분자량 10,000 cut-off막을 사용함으로써 일단처리로 여과 및 분획이 가능하였으며, 따라서 한외여과 효율을 높일 수 있었다. 그리고 분획하는데 걸린 시간 또한 전자가 65분, 후자가 40분 걸리는 것으로 나타났다. 분획시 유출속도는 반이상으로 낮고, 최종농도는 약 8% 전후로 나타났다.

그림 2는 PM 10을 사용하여 조작압력별 투과속도 및 순환유량을 측정된 결과 및 입구와 출구의 압력차 ΔP 에 대해 순환유량을 나타낸 결과이다. 이 그림에서 명백한 바와같이 순환되는 유량은 압력차와 비례관계를 가지며, 입구와 출구의 압력차가 크면 클수록 순환유량이 커지는 것을 알 수 있다.

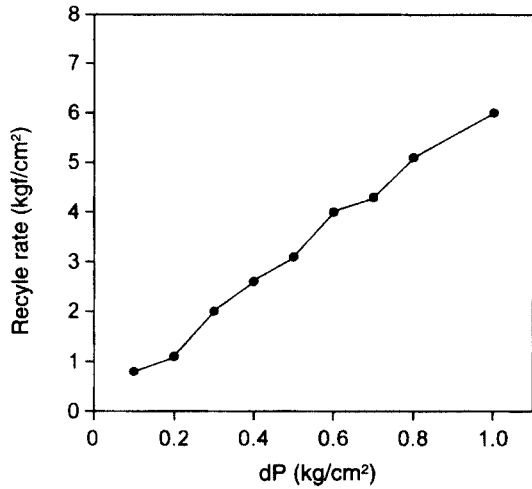


Fig. 2. The effect of P on recycle rates.

그림 3은 입구의 상이한 압력에 대한 여과속도를 ΔP 에 대하여 나타낸 것이다. 입구의 압력에 따라 최대의 투과속도가 각각 다름을 알 수 있었다. 일반적으로 입구의 압력이 높을수록 유출속도가 높아졌으며, 압력차이에 따라서는 유출량이 입구압력에 따라 달라지는 특징을 보였다. 즉 입구압력이 1kg/cm^2 로서 매우 낮으면 압력차이가 증가되더라도 감소되었으며, 1.2kg/cm^2 및 1.4kg/cm^2 에서는 $0.4\sim 0.6\text{kg/cm}^2$ 의 압력차이까지는 유출속도가 증가하다가 그 이후부터는 감소되기 시작하는 특징을 보였다. 그리고 1.5kg/cm^2 및 1.6kg/cm^2 의 입구압력에서는 급격한 유출속도 증가현상을 나타냈으며, 특히 전자의 경우는 더욱 증가하는것으로 예상되나 2kg/cm^2 까지는 실시하지 못하였다. 이상을 정리하면 입구압을 일정하게 유지시키고 출구압을 변화시키면 어떤 ΔP 에서는 유출속도가 최대값을 나타내게 되며, 이러한 최대값을 나타내는 ΔP 는 입구압에 의해 달라진다.

그림 4는 ΔP 가 일정한, 다시말하면 순환되는 유량이 일정하면 평균압력에 비례하여 유출속도가 증가되는 현상을 나타낸 것이다. 이러한 결과는 공시액의 여과속도가 막에 가해지는 압력 및 순환유량의 영향을 받고 있음을 잘 나타내고 있다. 일반적으로 막을 사용한 여과에 있어서 여과막과 공급액측의 계면에 막으로 인하여 투과 못한 용질이 축적되는 현상이 나타난다. 여과모듈에 따라서는 이러한 농도분극을 일으키는 층을 가능하면 파괴시키도록 하는 기능이 부여된다.

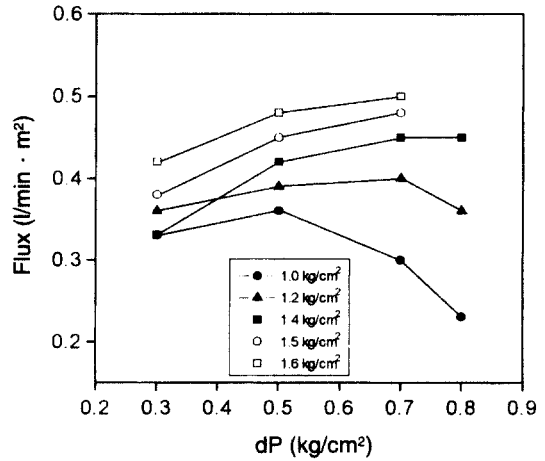


Fig. 3. The effect of P on filtration flux.

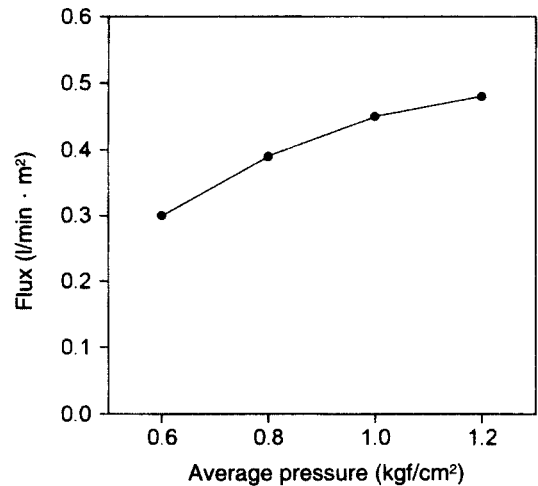


Fig. 4. The effect of pressure on filtration flux.

3.2 추출물 분획시료의 Stiasny 반응 침전물

추출물 가운데 $0.45\mu\text{m}$ 이하의 성분을 제거시키고, 한외여과과정을 거쳐 농축한 시료에 대하여 formaldehyde와 반응하여 축합하는 물질을 측정할 결과 표 2에서 보는 바와 같이 $0.45\mu\text{m}$ 이하의 한외여과전 원액의 침전물 함량은 65%였으며, PTGC 및 PM 10 여과막으로 여과시킨 여액(filtrates)은 각각 25%, 30%였는데 대하여 잔류액(retentates)의 침전물량은 PTGC가 84%, PM 10는 83%의 매우 높은 값을 나타냈다.

Table 2. Formaldehyde precipitates of the extracts < 0.45 μ m and their fractions by ultrafiltration.

Extracts < 0.45 m	6
Filtrates	
PTGC	25
PM 10	30
Retentates	
PTGC	84
PM 10	83

이와 같이 formaldehyde와의 반응에 관여하지 않는 것으로 생각되는 당류는 주로 glucose 및 arabinose로 보고되고 있는데, 이들 당류의 함량이 추출물의 접착제로서의 성능을 파악하는데 매우 유용한 지수가 될 것으로 생각된다. 이러한 관점에서 한외여과법은 추출물의 분획에 매우 효과적이었으며, 적절한 한외여과장치 및 여과막을 채택함으로써 저분자량 및 반응성이 적거나 없는 부분들을 효과적으로 제거시킴으로써 polyflavonoid 함량이 높은 시료를 조제할 수 있었다.

3.3 알칼리추출물의 접착제 제조특성

3.3.1 pH 효과

접착제를 제조하는 과정에서 알칼리추출물을 가열하면 점도가 상승하는 현상이 일어나는데 이는 추출물 중의 polyflavonoid 성분의 축합이 일어나면서 phlobaphene 유사물질이 생성되기 때문인 것으로 보

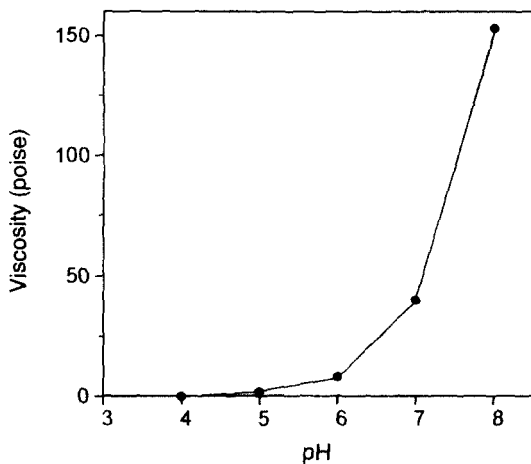


Fig. 5. The effect of pH on the viscosity of alkali extracts from Radiata pine barks (20 $^{\circ}$ C).

고(Jenkin, 1984)되고 있다. 그리고 아세트산과 같은 약산처리로 polyflavonoid 분자의 heterocyclic ring이 개열되면서 carbonium ion이 생성된다. 이렇게 생성된 carbonium 이온은 sulfite ion, 물, 페놀 혹은 탄닌분자와 같은 친핵그룹과 반응하게 된다. 페놀 및 아세트산을 사용하여 점도를 변화시키는 경우 pH가 추출액의 점도에 현저한 작용을 한다. 그림 5는 pH에 따른 추출액의 점도변화를 나타낸 것인데, pH 6 이상에서 점도가 매우 빨리 증가되므로 pH 6 이상에서의 접착제 제조는 매우 어려운 것으로 판단된다. 접착제의 점도에 미치는 pH의 영향은 매우 크게 나타나는 바, pH 4 이상이면 *p*-formaldehyde의 가수분해 속도를 증가시키게 되며, polyflavonoid 분자와 formaldehyde의 반응이 신속하게 일어나게 된다.

3.3.2 겔화시간에 영향을 미치는 인자

그림 6은 알칼리추출물을 이용한 접착제 제조시 90 $^{\circ}$ C에서 pH의 변화에 따른 겔화시간을 나타낸 것으로서 pH 변화에 상응한 *p*-formaldehyde와 polyflavonoid의 높은 반응성을 보여주는 것이다. pH가 높아짐에 따라 거의 직선적으로 겔화시간이 단축되는 것을 알 수 있으며, pH 8에서는 1시간 정도에서 겔화되지만 이 이하에서는 *p*-formaldehyde와 혼합후 5분 이내에 겔화되고 만다. 따라서 pH 8 이하의 영역에서는 접착제의 제조가 어렵다는 것을 알 수 있었다. 그러나 pH가 11이상으로 올라가면 겔화에 걸리는 시간이 다시 늘어난다는 보고도 있다

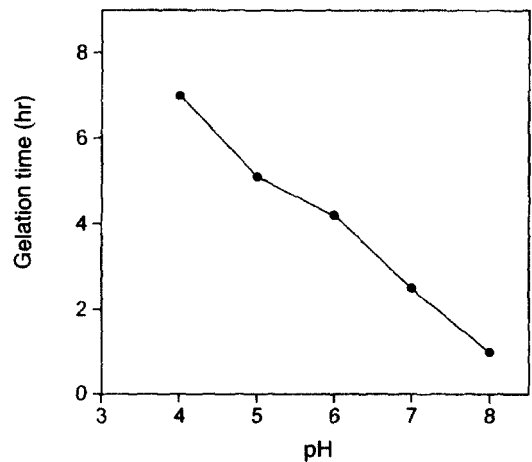


Fig. 6. Gelation time(90 $^{\circ}$ C) of bark extracts as a function of pH.

Table 3. Changes in viscosity of alkali extracts by addition of urea.

Extracts	Ratio (weight %)		Solid content (%)	pH	Viscosity (poise/20 °C)		
	<i>p</i> -HCHO	Urea			0 hr	1 hr	5 hr
100	10	0	33	4.0	15	22	50
70	10	30	40	4.0	13	12	9
50	10	50	51	4.4	9	9	10

(Takano, 1987). 가장 적절한 결합은 접착제의 pH가 4.5와 6 사이에서 달성되었다(Jenkins, 1984).

추출물을 원료로 하여 접착제를 제조할 때 가장 어려운 점은 추출물의 점도가 매우 높아지는 현상으로서 pH를 조절함으로써 어느 정도 개선시킬 수는 있지만 전술한 바와 같이 겔화시간이 단축되는 어려움에 직면하게 된다. 이 때문에 단독으로는 접착제를 제조하지 못하고 패놀수지 혹은 요소수지 제조시의 증량제 등으로 사용하는 연구례(Pizzi, 1979a; Pizzi, 1979b; McGraw *et al.*, 1989; 송 등, 1990; 송·노, 1991)가 보고되고 있다. 그러나 요소수지의 경우, 수지를 첨가하게 되면 점도가 높아지고, 즉시 겔화되는 단점이 보고되고 있다(Takano, 1987). 본 연구에서는 요소를 30부 정도 첨가함으로써 점도의 저하 및 겔화시간의 개선이 가능하였다. 표 3에서 보는 바와 같이 알칼리 추출물에 요소를 첨가하게 되면 고형분 농도는 증가하더라도 점도가 요소를 첨가하지 않은 경우보다 점도의 상당한 감소를 나타냈다. 이러한 결과는 수피추출물의 접착제 품질 향상에 상당한 개선효과를 주게 될 것으로 기대되고 있다. 일반적으로 수피추출물 중에 포함되어 있는 타닌은 분자의 크기 및 형상이 접착제반응과정에서 입체적으로 장애를 주어 분자간의 가교밀도가 낮아지는 경향(Takano, 1987)이 있는 바, 요소와 같은 가교제의 첨가는 추출물과의 상용성(相溶性)이 요소수지보다 좋으며, 표 3과 같이 점도를 낮추어 주게 되므로 접착력을 높여주게 될 것으로 기대된다.

3.3.3 접착강도에 미치는 제조조건의 영향

타닌계 접착제를 원료로 하여 조제한 접착제를 이용하여 제조한 합판의 습식 접착력시험 결과를 그림 7에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 *p*-formaldehyde의 첨가량이 증가되면서 접착력이 증가하는 것으로 나타났다. 접착력은 *p*-formaldehyde 10부 첨가시까지는 상승하였지만 그 이상의 첨가는 접착력의 증가에 도움을 주지 못함을 알 수 있었다. *p*-formaldehyde의 양이 너무 적어도 접착력이 떨어졌으며, *p*-formal-

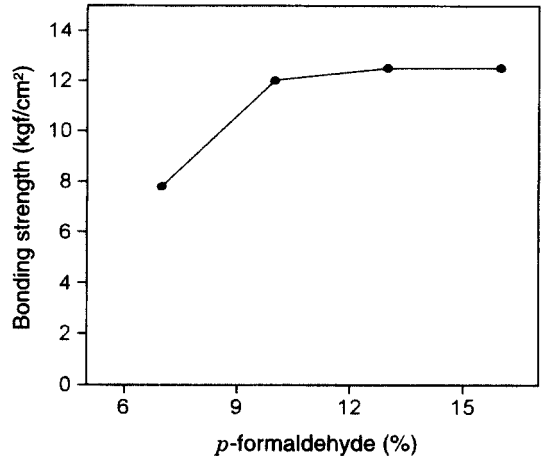


Fig. 7. The relationship between the amounts of *p*-formaldehyde and wet bonding strength.

Notes; Glue formulation : Extracts/Urea(70/30,w/w)
+ wheat flour 3.5 part
pH 6, Glue spreads : 340g/m²,
Closed assembly time : 1hr
Pressing condition : 12kg/cm², 120 °C, 10min.
Wet bonding strength : after soaking in water(30 °C) for 3hr

dehyde의 첨가량이 지나치게 많아도 친수성 methylol기가 지나치게 많이 남기때문에 접착력이 오히려 떨어지는 것으로 설명된다(三輪·松永, 1978).

접착제 제조시 pH의 영향을 알기 위하여 가장 접착력이 좋았던 *p*-formaldehyde의 첨가량을 10부로 고정시키고 다른 첨가량 및 제조 조건을 동일하게 한 다음, pH를 4, 5, 6, 7 등으로 변화시키면서 제조한 접착제의 접착력의 실험을 행한 결과를 그림 8에 나타냈다. 가장 높은 접착력을 가지는 적정 pH는 6 이상에서 나타났으며, 이러한 결과로부터 점도 및 겔화시간을 감안하여 pH 6이 적당한 것으로 생각된다.

3.3.4 접착강도에 미치는 접착조건의 영향

합판제조시 open assembly time은 20분으로 고

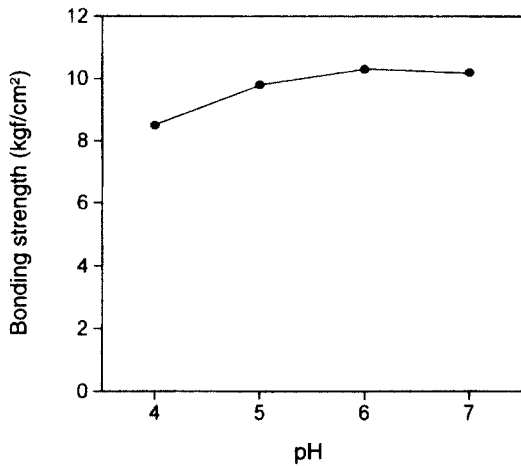


Fig. 8. The effect of pH on bonding strengths.

Notes; Glue formulation : Extracts/Urea(70/30,w/w) + *p*-HCHO 10 part + wheat flour 3.5 part. Pressing condition, glue spreads, closed assembly time and wet bonding strength condition are same as those in Fig. 7.

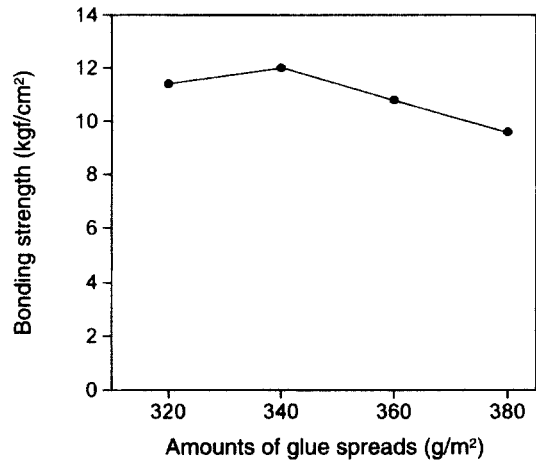


Fig. 9. The effect of glue spreads on bonding strengths.

Notes; Glue formulation, pH, pressing condition, and wet bonding strength condition are same as those in Fig. 8.

정하고, closed assembly time을 30분, 1시간, 3시간, 6시간으로 달리하였다. Closed assembly time에 있어서 추출물과 요소혼합액(70부/30부)의 pH가 4.0이었고 점도도 9~10 poise 정도였으며, pH를 6으로 조절하더라도 겔화시간이 4시간 정도 였기 때문인지 3시간 까지는 가경화와 같은 문제를 발견하지 못하였다. 6시간의 assembly time에서는 경화가 일어났다. 본 실험에서는 closed assembly time을 1시간으로 하여 다음의 실험들을 수행하였다.

그림 9는 제조된 합판에 대하여 접착제 도포량과 접착강도와와의 관계를 나타낸 것으로서 320g/m²의 낮은 접착제 도포량이나 360~380g/m²의 지나치게 많은 도포량에서 오히려 접착강도가 떨어지는 결과를 보여 주었고, 340g/m²의 도포량에서 최대의 접착강도를 나타냈다.

그림 10은 열압온도가 접착력에 미치는 영향을 나타낸것으로서 110℃에서는 10.7kgf/cm² 정도였으나, 120℃에서 12kgf/cm²의 최대 접착강도를 나타냈다. 보다 높은 열압온도인 130℃에서는 120℃에서의 접착강도와 동일하였으며, 140℃에서는 접착력이 다소 저하되는 것으로 나타났다.

그림 11은 열압시간이 접착력에 미치는 영향을 나타낸것으로서 열압시간이 너무 짧으면 접착력이 충분히 발휘되지 않으며, 적어도 10분 이상의 압제시간이

필요한 것으로 판단되며, 12분 이상으로 길어지면 오히려 접착력이 떨어지는 것으로 나타났다.

4. 결 론

한외여과시 thin channel 시스템을 이용하여 0.45μm 보다 작은 입자의 추출물을 시료로 하여, 추출액의 유출속도(여과속도)에 미치는 유입농도의 영향을 조사한 결과, 유입농도 2~10% 범위내에서는 유입되는 추출물의 고형분 농도가 증가되면 유출속도는 직선적으로 감소되는 것으로 나타났다.

2개의 여과막(PTGC 및 PM10)을 이용한 여과실험에서 유출속도가 빠른 PM10의 잔사액/여과액비가 62/38로서 유출속도가 매우 느린 PTGC와 거의 유사한 결과로 나타났다. 그리고 분획하는데 걸린 시간 또한 PTGC가 65분, PM10이 40분 걸렸으며, 분획시 유출속도는 반이상으로 늦어졌으며, 최종농도는 약 8% 전후로 나타났다. PM 10을 사용한 압력별 투과속도 및 순환유량을 측정한 결과, 순환되는 유량은 압력차와 비례관계가 있으며, 입구와 출구의 압력차가 크면 클수록 순환유량이 커짐을 알 수 있다.

일반적으로 입구의 압력이 높을수록 유출속도가 높아졌으며, 압력차이에 따라서는 유출량이 입구압력에 따라 달라졌는데, 입구압력이 1kg/cm²로서 매우

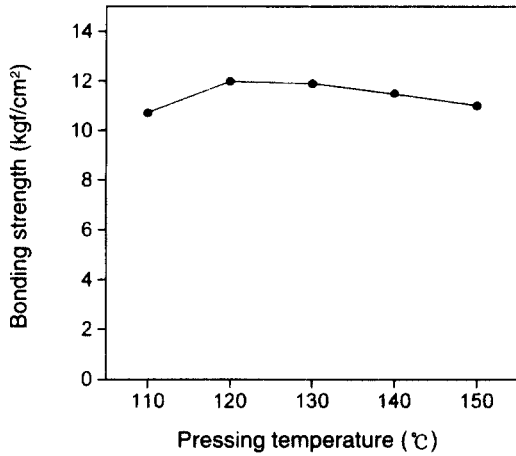


Fig. 10. The effect of pressing temperature on bonding strengths.

Notes; Glue formulation, pH, pressing time, glue spreads and wet bonding strength condition are same as those in Fig. 8.

낮으면 압력차이가 증가되더라도 감소되었으며, 1.2kg/cm² 및 1.4kg/cm²에서는 0.4~0.6kg/cm²의 압력차이까지는 유출속도가 증가하다가 그 이후부터는 감소되기 시작하는 특징을 보였다. 그리고 1.5kg/cm² 및 1.6kg/cm²의 입구압력에서는 급격한 유출속도 증가현상을 나타냈다. 순환되는 유량이 일정하면 평균압력에 비례하여 유출속도가 증가되는 현상을 나타냈으며, 이러한 결과는 공시액의 여과속도가 막에 가해지는 압력 및 순환유량의 영향을 받고 있음을 잘 나타내고 있다.

한외여과과정을 거쳐 농축한 시료에 대하여 formaldehyde와 반응하여 축합하는 물질을 측정된 결과, 한외여과전 원액의 침전물 함량은 65%에 대하여, 여액(filtrates)은 30% 이하로 낮았고, 한외여과 잔류액(retentates)의 침전물량은 PTGC가 80% 이상의 매우 높은 값을 나타냈다.

추출물을 이용한 접착제 제조시 pH의 증가에 따른 점도의 급격한 상승과 겔화시간의 단축이 큰 문제점인바, pH 4.5~6의 범위가 가장 좋았다. 아울러 겔화시간의 연장 및 점도를 감소시키는데 요소첨가가 효과적이었다. 접착강도에 미치는 제조조건을 영향을 검토한 결과, 알칼리추출물/요소 혼합물(70/30, w/w) 100부에 대하여 p-formaldehyde 10부, 소맥분 3.5부를 조합, pH 6에서 양호한 접착제 제조가 가능하였으며, 접착강도는 도포량 340g/m², 120℃.

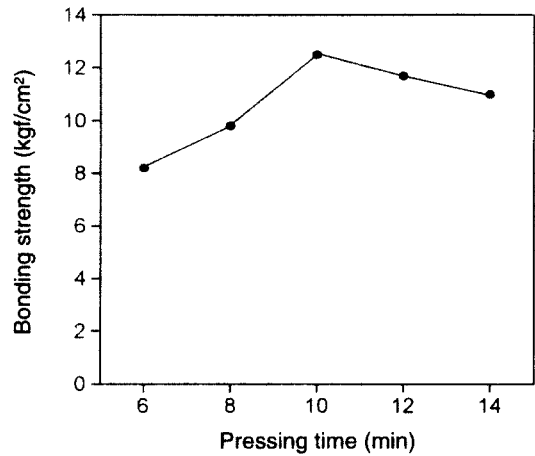


Fig. 11. The effect of pressing time on bonding strengths.

Notes; Glue formulation, pH, pressing temperature, glue spreads and wet bonding strength condition are same as those in Fig. 8.

12kg/cm²에서 10분간 열압한 합판에서 가장 우수한 강도를 달성할 수 있었다.

참고 문헌

1. Bae, Y.S., J.F.W. Burgur, J.P. Steinberg, D. Ferreira, and R.W. Hemingway. 1994. Flavan and procyanidin glycosides from the barks of blackjack oak. *Phytochemistry* 35(2) : 473~478
2. Coppens H.A. et al. 1980. Tannin-HCHO adhesives for exterior-grade plywood and particle board manufacture. *FPJ* 30(4) : 55~59
3. Foo, L.Y., G.W. McGraw, and R.W. Hemingway. 1983. Condensed tannins: Preferential substitution at the interflavonoid bond by sulfate ion. *J.Chem. Soc., Commun.* : 672~673
4. Foo, L.Y., and J.J. Karchesy. 1989. Procyanidin dimers and trimers from Douglas-fir inner bark. *Phytochemistry* 28(6) : 1743~1747
5. Ham, Y.H., and Y.S. Bae. 1995. Flavonoid extractives of *Populus alba* × *glandulosa*. *Mokchae Konghak* 23(2) : 94~99
6. Jenkin, D.J. 1984. Adhesives from *Pinus radiata* bark extractives. *J. Adhesion* 16 : 299~310
7. McGraw, G.W., L.L. Lauducci, S. Ohara, and

- R.W.Hemingway, 1989. H- and C-NMR studies on phenol-formaldehyde prepolymers for tannin-based adhesives. *J. Wood Chem. Technol.* 9 : 201
8. Pizzi, A. 1979a. Phenolic and tannin-based resins by reaction of coordinated metal ligends, I. Phenolic chelates. *J. Appl. Polymer Sci.* 24 : 1247
 9. Pizzi, A. 1979b. Phenolic and tannin-based resins by reaction of coordinated metal ligends, II. Tannin adhesive preparation. Characteristics and application. *J. Appl. Polymer Sci.* 24 : 1257
 10. Takano, R. 1987. Preparation of wood adhesives from Siberian larch extracts. *Bull. Toyama Wood Prods. Res. Inst.*, No.2 : 1~30
 11. Yazaki, Y. 1983. Ultrafiltration of extracts from *Pinus radiata* bark. *Holzforschung* 37 : 87~90
 12. Yazaki, Y. 1984. Viscosity of extracts from *Pinus radiata* bark. *Holzforschung* 38 : 79~84
 13. Yazaki, Y. 1985. Improved ultrafiltration of extracts from *Pinus radiata* bark. *Holzforschung* 39 : 79~83
 14. 송홍근, 이학주, 조성택. 1990. 침엽수 수피 축합 타닌과 페놀수지의 공축합에 의한 목재 접착제 개발. 임업연구원 연구보고 40 : 105
 15. 송홍근, 노정관. 1991. 침엽수 수피 축합타닌과 메틸올화 페놀혼합계의 접착성능. 임업연구원 연구보고 43 : 52~58
 16. 조남석. 1997. 타닌접착제를 위한 시베리아산 낙엽송 수피 온수추출물의 한외여과 특성. 목재공학 25(1):37~41
 17. 조남석, 김영신, 한규성. 1997. 타닌접착제를 위한 침엽수수피 알칼리성 추출물의 양적변이. 목재공학 25(1):23~27
 18. 조남석, 한규성. 1996. 화학가공에 의한 침엽수제의 품질귀화 및 고부가 Biopolymer개발(1) - 타닌접착제를 위한 침엽수수피 수용성추출물의 양적변이 -. 목재공학 24(4):1~6
 19. 三輪一郎, 松永英夫. 1978. Urea.Melamine 樹脂. 日刊工業新聞社 : 174
 20. 磯克美, 十河村男. 1956. 樹皮の化學的研究(第1報). 日本林學會誌 38 : 12~17
 21. 橋本光一. 1980. 膜による分離法. 日本講談社. 東京 : 66~67