

충전제의 종류가 합판용 페놀수지 접착제에 미치는 효과*¹

오 용 성*²

Effect of Filler Types on Phenol-Formaldehyde Resin Adhesive for Plywood*¹

Yong-Sung Oh*²

ABSTRACT

Residues such as walnut, pinenut and peanut shells were used as a filler in adhesive for bonding radiata pine plywood. The nutshell residues were prepared by simply drying to 8% moisture content and grinding the dry material using a laboratory Wiley mill with a 75 μm (200 mesh) screen. The nutshells residues were compared to a commercial filler commonly used in adhesives by the structural plywood and laminated veneer lumber industry in the United States. The adhesive mixes were made by following the recommended procedure of Georgia-Pacific Resins, Inc., using phenol-formaldehyde resin. For each filler type, three-ply plywoods, 6 mm nominal thickness and 30 by 30 cm in size, were fabricated at two press times (4 and 5 min) and around 30 minute assembly time. Evaluations of the nutshell residues were carried out by tension shear tests after cyclic boil tests on plywood. The results of the performance test included tension shear strength and wood failure. All plywoods made with the nutshell fillers were comparable to those made with the control filler. These results indicate that nutshell residues would be suitable as filler for plywood adhesives.

Keywords : Filler, Phenol-formaldehyde resin, Radiata pine plywood, Pinenut, Walnut, Peanut

1. 서 론

합판과 laminated veneer lumber(단판적층재) 등과 같은 목질패널제품의 제조에 사용되는 접착제들은 접착제를 목재표면에 가깝게 유지하여 적합한 접착 및 경제성을 위하여 접착제 구성성분에 충전제와 증량제가 첨가된다. American Society for Testing and Materials (ASTM)의 접착제와 관련된 표준용

어정의에 의하면 (ASTM, 1996) 충전제는 경화된 접착제의 골격사이에서 lathe check등과 같은 공극을 채우기 위해서 접착제 혼합물에 첨가되는 비접착성 물질로 정의된다. 반면에, 증량제는 일반적으로 단위면적당 요구되는 접착제량을 감소시키기 위해서 첨가되는 접착성질을 지닌 물질로서 기술된다. 충전제들은 pecannut shell 가루, furfural process의 잔사 또는 다른 유기물 잔사와 같은 lignocellulosic

*1. 접수 1997년 12월 13일

이 논문은 1997학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

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

물질과 여러 가지 진흙과 같은 무기물질로 분류된다 (Sellers, 1985). 증량제는 밀과 옥수수 그리고 녹말과 같은 단백질과 전분물질을 말한다 (Robertson and Robertson, 1977).

1930년 이래로 미국에서는 합판제조를 위해서 목분과 땅콩껍질가루와 같은 여러 유기물질들이 페놀수지와 함께 접착성능을 증대 시키고 고품분량을 감소시키기 위해서 사용되어 왔다 (Klein, 1980). 1945년 Weyerhaeuser Co.는 Douglas-fir 수피를 이용하여 합판제조용 접착제의 충전제로서 사용하기 위한 가능성을 평가하여 합판의 목과율이 85%~90%의 좋은 결과를 얻었다. 그 후 Douglas-fir 수피는 Silvacon[®]이란 상품명으로 합판제조용의 충전제 시장에 소개되었다 (Sellers, 1985). 1950년대 구조용 합판제조를 위해 사용된 접착제에 대하여 호도껍질가루가 가장 중요한 충전제로 사용되었다. 1960년초에 furfural process의 잔사가 개발되어서 southern pine 합판을 접착하기 위해서 사용되는 접착제에 대해서 현재까지 우월한 충전제가 되었다 (Sellers, 1989). 1977년 pecannut shell 가루가 합판접착제의 충전제 시장에 소개된 이래로 pecannut shell 가루는 furfural process의 잔사와 함께 southern pine 합판을 접착하기 위해서 사용되어왔다 (Coggeshall, 1995). 1977년 Arkansas 주에 위치한 southern pine 합판제조 공장에서는 alder 수피를 합판의 충전제로 사용하기 위한 연구가 수행되었고, 95%의 평균 목과율이라는 좋은 결과를 얻었다. 그 후 alder 수피는 Silvabond[®] 라는 상품명으로 충전제 시장에 소개되었다 (Sellers, 1994). 소나무와 Hemlock 그리고 약간의 활엽수종의 목분들도 합판제조용의 충전제로 사용되고 있으며, 동남 아시아의 국가들에서는 코코넛 껍질을 이용하여 합판제조용의 충전제로 사용하고 있다. 그 이외에도 진흙과 같은 무기물질들도 합판의 충전제로서 사용되고 있다 (Strickler and Sawyer, 1974)

한편, 1994년 국내의 잣 생산량은 1,578,094 kg 이었으며, 호도 생산량은 1,513,932 kg이었다 (산림청, 1996). 이와같이 매년 많은 량의 잣, 호도와 땅콩등의 열매가 생산 그리고 수출되고 있으며 껍질잔사는 가공공장에서 폐기물로 버려지고 있는 실정이다. 이런 폐기물을 이용하여 합판산업에서 사용되는 접착제의 충전제로 사용하기 위한 연구개발노력은 껍질잔사 폐기물의 활용과 함께 경제적 가치를 상승시킬 것이다.

본 연구의 목적은 구조용 합판 접착을 위해서 사

용되는 페놀수지를 실험실에서 합성하고, 합판의 접착제 충전제로서 잣, 호도와 땅콩등의 열매 껍질잔사와 페놀수지를 이용하여 실험실 합판을 제조하여 접착력을 평가함으로써 충전제로서의 가능성을 확인하기 위한 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1 합판용 페놀수지의 합성

페놀수지는 실험실에서 합성되어 합판제조용 접착제로 사용되었다. 합성된 페놀수지 접착제는 현재 미국에서 전형적으로 구조용 합판을 제조하는데 사용되고 있는 resol형으로서, 접착제 합성과정은 Sellers *et al.* (1990)에 의해서 수행된 방법을 사용하였으며, 합성에 사용된 물질의 성분은 Table 1과 같다.

2.2 페놀수지의 물리적인 성질분석

실험실에서 합성된 페놀수지의 비휘발성분, pH, 겔화시간 (100°C) 및 비중 등의 물리적 성질이 접착제 표준분석방법에 의해서 측정되었고, 그 분석결과는 Table 2와 같다.

Table 1. The synthetic components of phenol-formaldehyde resin

| Ingredients | Amount (moles) |
|------------------------|----------------|
| Phenol (98%) | 1.00 |
| Formaldehyde (37%) | 1.88 |
| Sodium hydroxide (50%) | 0.42 |
| Water | 8.40 |

Table 2. The physical properties of phenol-formaldehyde resin

| Properties | Unit | Phenol-formaldehyde resin |
|----------------------------|--------|---------------------------|
| Nonvolatile solids content | (%) | 43 |
| pH | | 11.5 |
| Gel time (at 100°C) | (min) | 19.5 |
| Specific gravity | (25°C) | 1.17 |

2.3 충전제

현재 미국 남동부지역의 구조용 합판생산 공장에서 폭넓게 사용되고 있는 pecannut shell 가루인

Lignoflex[®]를 본 연구의 control 충전제로 사용하였다. 이 control 충전제는 전형적으로 함수율을 8-10% 함유하고 있으며 75 μ m (200mesh) 크기의 screen을 통과한 것으로 미국 Southeastern Reduction Co.로부터 공급받아 사용되었다. 본 연구에서 control과 비교하기 위하여 사용된 3종류의 충전제는 잣, 호도와 땅콩껍질잔사였다. 잣, 호도와 땅콩 등의 껍질잔사는 가공회사로부터 공급받아 사용되었다. 가공회사로부터 얻어진 껍질잔사는 단순히 8%의 함수율로 건조시킨 후 실험실에서 Wiley mill을 이용하여 가루로 만들고 75 μ m (200mesh) 크기의 screen을 통과시킨 후 충전제로 사용하였다.

2.4 합판의 제조 및 평가

합판제조에 사용된 단판은 뉴질랜드산 radiata pine으로서 국내의 상업용 합판제조공장에서 공급받아 사용하였다. 건조된 단판의 두께는 2mm, 함수율은 사용할 당시 5%이었다. 단판은 30 x 30 cm의 크기로 절단되었다. 합판용 수지 접착제 혼합물은 미국 Georgia Pacific Resins, Inc.의 추천된 방법에 따라서 수행되었으며 이 방법은 Table 3에 표시되어 있다. 4개의 수지 접착제 혼합물에 대하여 3ply 합판(6mm의 두께와 30 x 30 cm의 크기)이 30분의 퇴적시간과 2개의 열압시간(4분과 5분) 그리고 각 조건들에 대하여 4 반복으로 제조되었다. 전체 32개의 합판이 제조되었다. Double roll coater를 사용하여 단판들에 접착제 혼합물을 214 g/m²을 도포한 후 퇴적시켰다. 퇴적된 패넬들은 실내온도에서 1,103 kPa의 압력으로 냉압력 되었고 1,379 kPa과 150°C의 조건에서 열압력 되었다.

접착된 패넬들은 U.S. Products Standard PS 1-95, Plywood Shear Test For Exterior Application (NIST, 1996)에 의해서 평가되었다. 32개의 합판으로부터 5개씩의 인장전단 시험편들은 82.5 x 25.4 mm의 크기로 제조되었고 이렇게 잘려진 면은

Table 3. Plywood adhesive mix composition

| Adhesive mix ingredients | Parts by weight |
|---------------------------|-----------------|
| Water | 57.8 |
| Extender (Proteinaceous) | 5.5 |
| Filler (Lignocellulosic) | 5.5 |
| Phenol-formaldehyde resin | 29.7 |
| NaOH | 1.5 |
| Total mix | 100.0 |

25.4mm²의 정사각형의 전단 면적을 제공하여 준다. 시험편들은 4시간 동안 물속에서 끓이고, 20시간 동안 60°C oven에서 건조시켜서 4시간 동안 다시 끓인 후 냉수로 냉각시켜서 젖은 상태로 Instron universal testing machine에서 인장전단강도가 수행되었다. 인장전단강도는 load dial로 부터 기록되었고 전단 면적의 목파율이 육안으로 5%씩 0% ~ 100%의 범위에서 관찰되어 평가되었다.

구조용과 산업용 합판에 대한 U.S. Product Standard PS 1-95는 외장용 합판에 대하여 85%의 목파율 (최대 15%의 접착제층 파괴)를 그리고 외장용 접착제로 접착된 내장용 합판에 대하여 80%의 목파율을 요구한다.

2.5 통계분석

합판의 인장전단강도와 목파율에 대한 측정치는 Statistical Analysis System (SAS Institute, 1988) programing package를 이용하여 분석되었다. 완전임의 배치법에 의한 분산분석(ANOVA)이 촉진된 노화 처리방법에 의한 인장전단강도와 목파율의 효과들을 분석하기 위하여 사용되었다. 최소유의차 (LSD)에 의한 유의성도 검정되었고 (P<0.05), 이 분석에서 조사된 효과들은 충전제의 종류와 합판제조시 열압시간이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 목파율

합판의 시험편들은 촉진 노화 처리과정으로 4시간 동안 끓는 물에 침적시키는 과정을 두번 수행한 후, 그 시험편들의 단판의 접착층에서 어떤 분리도 관찰할 수 없었다. Control, 잣, 호도와 땅콩의 껍질잔사 충전제들로 제조된 합판의 목파율이 Table 4에 요약되어 있다. Control (Lignoflex[®]충전제)과 잣껍질 충전제로 제조된 합판의 평균목파율이 모두 98% 였으며, 호도껍질 충전제로 제조된 합판의 목파율은 97% 그리고 땅콩껍질 충전제로 접착된 합판의 목파율은 95% 였다. ANOVA 결과에 의하면, 충전제의 종류와 2가지 열압시간들(4분과 5분) 그리고 주된요인들간의 상호작용은 합판의 목파율에 5% 수준에서 영향을 주지 못했다. 이러한 결과는 충전제 종류에 대해서 4분의 열압시간으로 접착된 합판들이 적절히 경화되었다는 것을 지적해 준다.

충전제의 종류에 대한 LSD 결과에서는 잣껍질,

Table 4. Wood failure of plywood shear specimens after cyclic boil test for each filler type

(Unit : %)

| Press time (min) | Wood failure by filler type | | | |
|------------------|-----------------------------|---------|--------|--------|
| | Lignoflex® | Pinenut | Walnut | Peanut |
| 4 | 98 ^a | 99 | 96 | 95 |
| 5 | 98 ^a | 97 | 97 | 95 |
| Average | 98 | 98 | 97 | 95 |

^a The values represent average wood failure percentage of 4 panels (5 specimens per panel).

control과 호도겹질 충전제로 접착된 합판의 목파율은 5% 수준에서 유의성이 없었으나, 잣겹질, control과 호도겹질 충전제로 접착된 합판의 목파율은 땅콩겹질 충전제로 접착된 합판의 목파율과 5% 수준에서 유의성이 있었다. 열압시간에 대한 LSD 결과에서는 4분과 5분으로 제조된 합판의 목재파괴율은 5% 수준에서 유의성이 없었다. 그러나 모든 실험조건에 대한 목파율은 95%를 초과하므로 모든 실험조건에서 다르지 않다는 것을 지적해준다.

3.2 인장전단강도

Control과 3가지 겹질잔사 충전제로 제조된 합판의 인장전단강도가 Table 5에 요약되어 있다. 전체 평균으로 충전제의 종류에 따른 인장전단강도에서는 잣겹질잔사로 제조된 합판의 인장전단강도가 가장 높게 나타났으며, 그 다음으로 땅콩겹질잔사, control과 호도겹질잔사로 제조된 합판의 인장전단강도 순으로 나타났다. ANOVA 결과에서 충전제의 종류에 따라서 합판의 인장전단강도에 5% 수준에서 영향을 미쳤으며, 2가지의 열압시간 (4분과 5분) 그리고 충전제의 종류와 열압시간들간의 상호작용에 있어서는 인장전단강도에 5% 수준에서 영향을 주지 못했다.

LSD 결과에서는 잣겹질잔사, 땅콩겹질잔사와 control 충전제로 접착된 합판의 인장전단강도는 5% 수준에서 유의성이 없었고, 땅콩겹질잔사, control과 호도겹질잔사로 접착된 합판의 인장강도 간에는 5% 수준에서 유의성이 없었으나, 잣겹질잔사로 접착된 합판의 인장강도는 호도겹질잔사로 접착된 합판의 인장전단강도와 5% 수준에서 유의성이 있었다. 4분과 5분의 열압시간에 대한 합판의 인장전단강도는 5% 수준에서 유의성이 없었다. 이러한 결과는 잣겹질 잔사의 충전제가 접착층 내에서 용력들을 전달하는데

Table 5. Tensile shear strength of plywood shear specimens after cyclic boil test for each filler type

(Unit : kPa)

| Press time (min) | Shear strength by filler type | | | |
|------------------|-------------------------------|---------|--------|--------|
| | Lignoflex® | Pinenut | Walnut | Peanut |
| 4 | 1482 ^a | 2358 | 1434 | 2227 |
| 5 | 2220 ^a | 2393 | 1675 | 1606 |
| Average | 1851 | 2376 | 1555 | 1917 |

^a The values represent average shear strength of 4 panels (5 specimens per panel).

좀더 좋게 기여했다는 것을 지적해준다.

4. 결 론

잣, 호도와 땅콩등의 겹질 잔사는 뉴질랜드산 radiata pine 합판을 제조하기 위한 접착제 혼합물의 충전제로서 사용되었다. 이 잔사는 단순히 건조되어서 실험실에서 가루로 제조하여 현재 미국에서 구조용 합판과 단판적층재 제조시 접착제 혼합물에 보편적으로 사용되고 있는 Lignoflex® 충전제 (control)와 비교하였다. 잣, 호도와 땅콩겹질 잔사의 충전제로 제조된 합판의 목파율은 모든 실험조건에서 Lignoflex® 충전제로 제조된 합판의 목파율과 차이가 없었다. 또한 인장전단강도의 경우 잣겹질잔사, 땅콩겹질잔사, control과 호도겹질잔사 순으로 나타났다. 이런 결과들은 잣, 호도와 땅콩등의 겹질 잔사가 합판의 접착제 혼합물에 사용되는 충전제로서 적당하다는 것을 지적해준다.

참 고 문 헌

1. ASTM. 1996. Standard terminology of adhesives, D904-94. ASTM Standards, Vol. 1506 Adhesives. American Society for Testing and Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103-1187, U.S.A. p.29-38.
2. Coggeshall, B. 1995. State of the art report: Extenders and fillers in the global forest products industry: In: Proceedings of a Symposium: Wood

- Adhesives 1995, Forest Products Society, Madison, WI. p.186-192.
3. Klein, J.A. 1980. Fillers and extenders for plywood adhesives. Presented at Oregon State University, School of Forestry. Short Course in Plywood Manufacturing, March 1980.
 4. NIST. 1996. Voluntary Product Standard PS 1-95, Construction and Industrial Plywood. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899-0001, U.S.A. 40 p.
 5. Robertson, J.E. and R.R. Robertson. 1979. Review of filler and extender quality evaluation. *Forest Prod. J.* 27(4):30-38.
 6. SAS Institute. 1988. Statistical Analysis User's Guide. SAS Institute, Cary, NC. 1028 p.
 7. Sellers, Terry, Jr. 1985. Chapter 20, Fillers. In *Plywood and Adhesive Technology*. Marcel Dekker, N.Y. p.471-493.
 8. Sellers, Terry, Jr. 1989. Knife wear due to filler type in plywood adhesives. *Forest Prod. J.* 39(4): 39-41.
 9. Sellers, Terry, Jr., A.L. Wooten, P.M.D. Tahir, and P.M. Cook. 1990. Organosolv lignin-modified phenolic resins. In: *Proceedings of a Symposium: Wood Adhesives 1990*. Anthony H. Conner, Alfred W. Christiansen, George E. Myers, Bryan H. River, eds. Forest Prod. Res. Soc., Madison, WI. p.35-39.
 10. Sellers, Terry, Jr. 1994. Technological and market trends of fillers used in wood adhesives. *Panel World.* 35(3):22-26.
 11. Strickler, M.D. and E.W. Sawyer, Jr. 1974. Attapulgite Clay- A filler for exterior plywood adhesives. *Forest Prod. J.* 24(11):17-22.
 12. 산림청. 1996. 임업통계연보 제26호. 산림청, 서울. p.383-390.