

요소·멜라민 접착제의 수지 조성에 따른 마루판의 천연무늬단판 접착성 및 포름알데히드 방출에 대한 연구*1

강은창*2† · 박종영*2 · 박현*3

Studies on Adhesion of Fancy Veneer and Formaldehyde Emission of Wood-Based Floorings by Mole Ratios of Urea and Melamine*1

Eun-Chang Kang*2 · Jong-Young Park*2 · Heon Park*3

요 약

본 연구는 마루판의 천연무늬단판 접착에 이용되고 있는 요소-멜라민 접착제의 수지조성에 따른 접착성능 및 포름알데히드 방출량의 변화를 알아보고자 하였다. 요소와 멜라민에 대한 포름알데히드의 몰비 1.0, 1.1, 1.2, 1.4를 기준으로 제조된 접착제로 마루판용 합판과 섬유판에 천연무늬단판을 접착한 목질마루판에 의해 시험을 실시하였다. 그 결과는 화학양론적으로 멜라민-요소와 포름알데히드간의 비율이 적절한 조건에서 반응이 충분히 일어난 경우에 상대접착력, 준내수접착력, 포름알데히드 방출량 등이 가장 양호하게 나타났다. 복합마루판의 평면인장강도는 각 몰비에서 14 kgf/cm²를 상회하였으며, 포름알데히드 방출량은 1.0몰비에서 9.53 mg/L로 가장 낮게 나타났다. 합판마루판의 평면인장 접착력 시험에서는 1.4몰비에서 14.02 kgf/cm²로 가장 높은 값을 보였다. 합판마루판의 포름알데히드 방출량 조사에서도 1.0몰비에서 0.26 mg/L로 가장 낮게 나타났다.

ABSTRACT

This study was to investigate the adhesion properties of fancy veneer and base panels and formaldehyde emission of wood-based floorings bonded with urea-melamine formaldehyde adhesives. We focused on stoichiometric mole ratio of reactive functional groups. The urea-melamine formaldehyde

*1 접수 2002년 3월 25일, 채택 2002년 6월 20일

*2 임업연구원 Korea Forest Research Institute, Seoul 130-012, Korea

*3 건국대학교 산림과학과 Department of Forest Sciences, Konkuk University, Chungju 380-701, Korea

† 주저자(corresponding author) : Eun-Chang Kang (e-mail: ec0903@yahoo.co.kr)

adhesives were made at twelve different formaldehyde/urea-melamine mole ratios. The interlaminated shear strength and formaldehyde emission of wood-based floorings bonded with selected adhesive among these adhesives were examined. The results showed that the bonding properties were high and the formaldehyde emission was low as the adhesive consisted of stoichiometric mole ratio of formaldehyde/urea-melamine. Interlaminated shear strengths of HDF(High Density Fiberboard) flooring were over 14 kgf/cm² at all mole ratios. At the mole ratio of 1.0, HDF flooring showed low value of formaldehyde emission of 953 mg/L. Interlaminated shear strengths of Plywood flooring were high, 14.02 kgf/cm² at mole ratio of 1.4. At the mole ratio of 1.0, Plywood flooring showed low value of formaldehyde emission of 0.26 mg/L.

Keywords: urea, melamine, mole ratio, stoichiometry, bonding properties, formaldehyde emission

1. 서 론

국내 목질마루판 제조업계에서 무늬단판 접착에 이용되고 있는 접착제는 요소-멜라민과 멜라민 수지 접착제가 주종을 이루고 있다. 이 아미노계 수지 접착제에 의해 접착된 제품은 수지 중의 미반응 포름알데히드나 경화 및 사용과정 중에서 포름알데히드가 실내에 방출이 되어 우리 인체에 피해를 준다. 미국의 독극물 화학산업 연구소(Cheical Indurstry Institute of Toxicity)는 '포름알데히드 농도 6 ppm(기중농도)에서 쥐와 토끼를 24개월간 매일 6시간씩 폭로시킨 결과 암이 발생하였다.'는 보고를 하였다(노 등, 1998). 따라서 이러한 포름알데히드 방출의 문제점을 개선하기 위한 방안이 다양하게 연구되고 있다.

최근 마루판의 이용도가 증가하면서 더욱 현실화되고 있다. 실내에 설치되는 마루판은 포름알데히드 방출문제가 심각하게 다루어져야 하는데(Myer & Koutsky, 1987; Rammon, 1990), 마루판에 무늬단판 접착시 주로 사용되는 접착제가 요소-멜라민 수지이다. 요소-멜라민 수지에 대하여 노 등(1998)은 반응방법과 몰비에 따른 변이를 조사한 결과, 가장 적절한 접착제 제조방법은 분리반응이며 물성이 우수하고 포름알데히드 방출량이 감소하는 것으로 보고한 바 있다.

따라서, 본 연구에서는 요소-멜라민 수지 접착제를 포름알데히드/요소-멜라민의 몰비별로 요소와 멜라민 혼합비율을 조정하여 분리반응 및 후첨가 방법으

로 제조하고, 제조된 접착제의 포름알데히드 방출량과 접착성을 조사하여 그 변이를 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 접착제

접착제는 포름알데히드와 요소-멜라민 몰비를 1.0 : 1, 1.1 : 1, 1.2 : 1, 1.4 : 1로 변화시켜 제조한 접착제를 사용하였다. 본 접착제의 제조와 성상 및 물성은 기 발표된 논문(박 등, 2000)에 상술되어 있다. 접착제의 요소-멜라민과 포름알데히드의 혼합비는 Table 1에 나타난 바와 같으며 각 접착제의 고형분, pH, 점도는 Table 2에 나타난 바와 같다.

2.1.2. 마루대판과 천연무늬단판

마루판 적용시험에서는 대판으로 일반 마루판 제조에 이용되고 있는 5 ply 합판마루판과 7 mm 복합마루판(HDF)을 이용하였다. 천연무늬단판은 참나무 단판(두께 0.6 mm)을 사용하였다. 천연무늬 단판 및 대판을 40 × 20 cm로 재단하여 사용하였다. 이때 천연무늬 단판은 열압기로 입체·건조하여 함수율을 6%로 조정하였으며 대판은 기건함수율을 유지하였다.

Table 1. Mole ratios of formaldehyde/(melamine + urea) for manufacturing adhesives.

Methods	Mole ratio	F/(M+U)			
		1.0	1.1	1.2	1.4
		U : M : F	U : M : F	U : M : F	U : M : F
1 (M F U) *		0.9 : 1.1 : 2.0	0.81 : 1.01 : 2.0	0.73 : 0.93 : 2.0	0.61 : 0.81 : 2.0
2 (MFU) **		1.0 : 1.0 : 2.0	0.91 : 0.91 : 2.0	0.83 : 0.83 : 2.0	0.71 : 0.71 : 2.0
3 (MFU) **		1.1 : 0.9 : 2.0	1.01 : 0.81 : 2.0	0.93 : 0.73 : 2.0	0.81 : 0.61 : 2.0

- M : melamine, F : formaline, U : urea, * Last urea addition, ** First urea addition+Second urea addition

Table 2. Resin content, pH and viscosity of manufactured adhesives.

Resin Type	Resin content (%)	pH	Viscosity (mPa · s)
10*	1** 55.13	8.4	21.0
	2** 56.57	8.2	17.8
	3** 54.98	8.2	17.8
11*	1** 46.18	8.4	15.7
	2** 52.60	8.2	10.5
	3** 53.78	8.2	26.2
12*	1** 56.43	8.3	19.9
	2** 53.25	8.2	9.45
	3** 52.97	8.3	10.5
14*	1** 53.19	8.3	13.1
	2** 52.20	8.3	10.5
	3** 49.13	8.2	8.40
Commercial	51.00	8.2	23.0

* Molar ratio

** Mixing variation of urea and melamine

2.1.3. 상용 접착제

합판제조 공장에서 사용되고 있는 무늬단판 접착용 요소수지와 멜라민수지를 분양받아 현장에서 적용하고 있는 비율(요소 수지 : 멜라민 수지 = 6 : 4)로 혼합하여 대조구로 사용하였다.

2.1.4. 포름알데히드 방출시험용 시약

포름알데히드 방출 시험용 시약으로 초산암모늄, 빙초산, 아세틸아세톤을 사용하였으며, 포름알데히드 표준원액의 검정에는 0.1 N 요오드용액, 1 N 수산

화칼륨, 1N 황산수용액, 0.1N 티오황산나트륨을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 천연무늬단판의 대판 접착과 접착물성 및 포름알데히드 방출량 조사

2.2.1.1. 천연무늬단판의 대판 접착

각각 제조된 요소-멜라민 수지 접착제중 포름알데히드 방출량의 결과에 따라 Table 1의 방법 1로 제조된 접착제를 적용하였다. 선정된 접착제는 수지를 100부로 하여 증량제(소맥분) 33부, 경화제(10% NH₄Cl) 6.7부를 혼합하였다. 준비된 접착제는 롤러로 도포하였으며 도포량은 150 g/m²(편면기준)으로 하였다. 열압은 온도 125℃, 압력 10 kgf/cm²으로 하였으며 시간은 30초/mm를 기준하였으나 무늬단판의 두께와 대판의 두께를 고려하여 2분 30초간 열압을 실시하였다.

대조구의 요소-멜라민 수지는 상용 요소 수지와 멜라민 수지를 혼합하여 이용하였다. 요소 수지와 멜라민 수지를 3 : 2로 혼합한 후, 수지와 증량제, 경화제 혼합은 제조한 접착제의 혼합비와 동일하게 하였으며 이때 접착제의 몰비(F/(M+U))는 1.4였다. 경화제와 열압조건은 위와 동일한 조건으로 투입하였다. 전체 실험은 각 접착제별로 3반복으로 수행하였으며 전체 시험편 수는 대조구를 포함하여 30장(접착제 5종(대조구 1종 포함) × 마루판 2종 × 반복수 3회)이었다.

2.2.1.2. 접착물성 및 포름알데히드 방출량 시험

제조된 각각의 마루판을 상온에서 24시간 방치 후

KS F 3101, KS F 3106, KS F 3107에 의거하여 함수율, 밀도, 평면인장시험과 포름알데히드 방출 시험(데시케이터법)을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기 발표된 접착제의 접착력 및 포름알데히드 방출량의 화학양론적 고찰

상대접착력에서 몰비가 감소할수록 접착력이 감소하는 경향을 보였다. 1.1몰, 1.2몰, 1.4몰에서는 방법 1(MFU)이 가장 우수한 접착력을 나타내어 노(1994)의 연구결과와 같이 멜라민 양이 많을 경우 접착력이 증가하는 결과를 보였다. 이는 화학양론적으로 볼 때, 관능기가 6개인 멜라민 양이 방법 1에서 가장 많으므로 타 방법에 비해 우수한 접착력이 나타나는 것으로 판단된다. 관능기 별로 볼 때, 요소는 4개, 멜라민은 6개, 포름알데히드는 1개이다. 따라서, 반응에 결정적 영향을 주는 관능기가 많은 멜라민이 더 들어간 방법 1이 우수한 접착력을 나타낸 것이다.

이에 반해 1.0몰에서는 위의 경향과 다르게 나타난 것은 다른 몰비에 비해 멜라민-요소에 대한 포름알데히드의 양이 일정 한계 이하로 적어, 접착 반응이 덜 일어난 것으로 판단된다.

이와 함께 몰비가 증가하면 접착력이 증가하는데, 이는 멜라민-요소에 대한 포름알데히드 양이 많아짐으로써, 요소와 멜라민이 포름알데히드와 충분히 반응하여 접착력이 증가하게 된 것이다.

준내수접착력은 각 몰비별 접착제에서 방법 2, 방법 3, 방법 1순으로 접착력을 보였다. 즉, 멜라민 사용량이 많은, 방법 1보다 방법 2, 3이 우수한 준내수 접착력을 나타내었다. 따라서 본 실험에서는 방법 2의 경우, 멜라민과 포름알데히드의 반응 후, 후첨가된 요소의 작용으로 망상화되는 과정에서 가교가 적절히 이루어져 나타난 결과라 생각된다. 더우기, 방법 2는 방법 3보다 화학양론적으로 볼 때, 관능기의 수가 더 많은 멜라민 몰비의 증가로 고분자화되어 내수성을 증가시키는 것으로 판단된다.

또한, 방법 3은 방법 2에 비해 멜라민의 반응이 작

은 반면 요소와 포름알데히드간의 반응이 많아진다. 따라서 경화제 첨가 후 발생하는 산으로 가수분해를 촉진시켜 내수성을 저하시키는 것으로 생각된다(山口 등, 1980).

상업용 접착제의 내수성과 비교할 경우 1.4몰 이하에서는 준내수접착력이 다소 떨어지나 전체적으로 상대접착력, 준내수접착력 모두 기준을 상회하여 이용은 가능하리라 판단된다.

멜라민과 요소의 몰비가 1 : 1(방법 2)일때 가장 우수하게 나타난 결과는 노(1998)의 연구결과와 동일하게 나타났다. Pizzi(1994)도 멜라민-요소 접착제 시험에서 멜라민과 요소의 비율은 45 : 55 와 50 : 50 일 때 우수한 접착력을 보인다고 하였다.

각 접착제의 포름알데히드 방출량은 몰비 1.0에서 방법 1, 방법 3, 방법 2 순으로 나타났으나 방법 2와 3의 포름알데히드 방출량은 큰 차이는 보이지 않았다. 몰비 1.1, 1.2, 1.4의 포름알데히드 방출량은 방법 1, 방법 2, 방법 3 순으로 포름알데히드 방출량이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 원인은 방법 1이 멜라민의 아민기(-NH₂)가 포름알데히드와 先반응하므로서 반응성이 우수한 멜라민이 포름알데히드 소모를 증대시켜 유리포름알데히드 량을 감소시킨 것이라 판단된다. 특히, 1.0몰의 방법 1에서는 멜라민과 포름알데히드가 화학양론적으로 1 : 1에 가까워 포름알데히드 방출량이 낮게 나타난 것으로 생각된다. 전반적으로 무취수준의 결과를 보였으며 몰비가 감소할수록 포름알데히드 방출량이 감소되었다. 이것은 노(1998)와 박 등(1998)의 연구결과와 동일한 결과로 나타났으며 후첨가 요소에 의한 유리포름알데히드 포착효과는 나타나지 않았다. 이와 함께 상업용 접착제의 포름알데히드 방출량은 24.30 mg/L로 제조한 접착제 보다 5.6~34.2배 높게 나타났다.

3.2. 마루판 적용에 의한 평면인장강도 및 포름알데히드 방출량 조사

3.2.1. 함수율 및 밀도

각 몰비별 접착제에서 가장 낮은 포름알데히드 방출량을 보인 각 몰비의 방법 1에 의하여 제조된 접착

Fig. 1. Bonding strength and formaldehyde emission of plywoods bonded with urea-melamine adhesives.

Table 3. Moisture content and density of fancy veneer overlaid wood-based floorings bonded with laboratory urea-melamine formaldehyde adhesives.

Flooring type	Mole ratios	Moisture content (%)	Density (g/cm ²)
HDF	10	8.29	0.94
	11	8.08	0.92
	12	8.25	0.93
	14	8.08	0.91
	Con	8.57	0.91
Plywood	10	9.23	0.66
	11	9.16	0.67
	12	9.44	0.65
	14	8.83	0.71
	Con	10.43	0.65

제를 이용하여 무늬단판을 접착한 후, 각 마루판의 함수율과 밀도는 Table 3과 같이 나타났다.

복합마루판의 경우, 함수율은 8.08~8.29%였으며 밀도는 0.91~0.94 g/cm³로 나타났다. 합판마루판은 함수율이 8.83~9.44%였으며 밀도는 0.65~0.71 g/cm³이었다.

3.2.2. 평면인장강도

복합마루판의 평면 인장 접착력 시험에서는 저물비

Fig. 2. Interlaminated shear strength of fancy veneer overlaid wood-based floorings (Method 1).

일수록 높은 평면인장강도를 보였으나 전반적으로 KS 기준(4 kgf/cm²)보다 높은 강도를 보였다. 반면 합판 마루판의 평면인장 접착력 시험에서는 1.0, 1.1, 1.2, 1.4 몰비별로 각각 8.33, 9.9, 9.38, 14.02 kgf/cm²로 나타나 몰비가 증가할수록 평면인장강도가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 대판의 영향으로 판단된다. 복합마루판의 경우, 대판 표면이 접착성분을 함유하고 있으며 또한 표면상태가 평활하여, 표면이 거칠어 작업시 접착제의 분산이 원활하지 못했던 합판 마루판보다 도포 및 확산이 용이하여 접착력이 높게 나타난 것으로 판단된다. 대조구는 13.38 kgf/cm²로 나타나 1.4몰보다 낮게 나타났으며 전반적인 접착력에서는 기준을 상회하는 결과를 보였다.

3.2.3. 포름알데히드 방출량 조사

복합마루판의 포름알데히드 방출량은 1.0몰과 1.1몰이 9.53 mg/L과 9.54 mg/L로 나타났으며 1.2몰과 1.4몰은 10.02 mg/L, 10.79 mg/L로 나타났다. 이러한 결과는 복합마루대판의 포름알데히드 방출량이 9.97 mg/L로 나타나 대판의 포름알데히드 방출이 전반적으로 각 몰비별 포름알데히드 방출량에 영향을 미친 결과라 판단된다. 따라서 대판의 포름알데히드 방출량을 고려하여야 할 것으로 판단된다. 대조구에서는 17.02 mg/L로 나타나 기준에 생산되는 접착제의 포름알데히드 방출량이 높게 나타났다.

합판마루대판의 포름알데히드 방출량은 0.21 mg/L

kgf/cm²로 나타나 몰비에 의한 영향이 있는 것으로 판단된다.

5) 합판마루판의 포름알데히드 방출량 조사에서는 1.0, 1.1, 1.2, 1.4 몰비별로 각각 0.26, 0.37, 0.94, 1.25 mg/L로 나타났다.

참 고 문 헌

Fig. 3. Formaldehyde emission of fancy veneer overlaid wood-based floorings (Method 1).

였다. 반면 몰비 1.0, 1.1, 1.2, 1.4에서 각각 0.26, 0.37, 0.94, 1.25 mg/L로 나타나 몰비 1.0, 1.1은 완전무취(F₁)였으며 1.2, 1.4몰에서는 무취(F₂) 수준을 보였다. 대조구는 6.96 mg/L로 나타나 제조된 접착제의 포름알데히드 방출량보다 높게 나타났다.

전반적인 결과를 볼 때, 본 연구에서 합성한 수지로 접착한 각 마루판의 포름알데히드 방출량이 상용접착제의 그것보다 적은 것으로 나타났다.

4. 결 론

1) 상대접착력 및 준내수접착력에서는 화학양론적 비율이 좋은 방법에서 우수한 값이 나타났다. 전자의 경우, 1.0몰 방법 3과 1.1몰, 1.2몰, 1.4몰의 방법 1이 우수하게 나타났으며, 준내수접착력에서는 각 몰비의 방법 2가 우수하게 나타났다.

2) 포름알데히드 방출량도 화학양론적 비율이 좋은 방법에서 우수한 값이 나타나 각 몰 비별 방법 1이 가장 낮았다.

3) 복합마루판의 평면 인장 접착력 시험에서는 전반적으로 14 kgf/cm² 이상의 접착력을 보였다(KS 기준 4 kgf/cm²). 포름알데히드 방출량은 1.0몰과 1.1몰이 9.53 mg/L과 9.54 mg/L로 나타났으며 1.2몰과 1.4몰은 10.02 mg/L, 10.79 mg/L로 나타났다.

4) 합판마루판의 평면인장 접착력 시험에서는 1.0, 1.1, 1.2, 1.4 몰비별로 각각 8.33, 9.9, 9.38, 14.02

- Higuchi, M., S. Tajima, H. Irita, Jeang-Kwan Roh, I. Sakata. 1991. Curing behavior and polymeric structures of melamine-urea-formaldehyde resin adhesive I. -Methods for analysis of the curing course-. Mokuza Gakkaishi, M. 37(11) : 1041~1049.
- Higuchi, M., S. Tajima, H. Irita, Jeang-Kwan Roh, I. Sakata. 1991. Curing behavior and polymeric structures of melamine-urea-formaldehyde resin adhesive II. -Co-condensation in the stage of resin synthesis and the curing behavior of a urea resin-melamine mixture-. Mokuza Gakkaishi, M. 37(11) : 1050~1055.
- Myers, G. E. 1984. How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: A literature critique. Forest Prod. J. 34(5) : 35~41.
- Myers, G. E., J. A. Koutsky. 1987. Procedure for measuring formaldehyde liberation from formaldehyde-based resins. Forest Prod. J. 37(9) : 56~60.
- Pizzi, A. 1994. Melamine-formaldehyde adhesives. Advanced Wood Adhesives Technology. Marcel Dekker, Inc. pp. 77~79.
- Rammon, R. 1990. Understanding today's UF resins. Part B. Formulating UF resins for different board plants. Proceedings of the NPA Resin and Blending Seminar. Forest Products Research. May 3/4 : 15~19.
- 山口東彦, 樋口光夫, 坂田 工. 1980. ユリア樹脂硬化物の加水分解的溶出の挙動. 木材學會誌 26(3) : 199~204.
- 노정관, 김종인, 강은창. 1998. 국내 유통 목질접착패널의 포름알데히드 방출량. '98학술발표논문집 : 156~161.
- 노정관, 강은창, 김재경, 김사익, 조종수, 윤승락, 김종인. 1998. 요소·멜라민수지의 합성법과 접착성능. '98추계 학술발표논문집, 한국목재공학회 : 131~136.

10. 박 현, 강은창, 민경희. 2000. 요소-멜라민 공축합 수지의 요소와 멜라민 혼합비율이 합판의 포름알데히드 방출과 접착성에 미치는 영향. 한국가구학회지 11(1): 53~59.
11. 박 현, 유영삼, 강은창. 1998. F/U 몰비의 변이가 UF Resin과 목질 Composite의 Formaldehyde 방출에 미치는 영향. 한국가구학회지 9 : 49~57.
12. 박 현, 유영삼. 1998. F/U몰비와 목질composite 원재료의 형상이 시간의 경과에 따른 formaldehyde방출량 및 방출경향에 미치는 영향. 98추계학술발표논문집, 한국목재공학회 : 174~179.