

## 콩기름 이용을 위한 지방산-글리세롤-pMDI와 요소수지 혼용 접착제가 접착성능에 미치는 영향\*1

유영삼<sup>2</sup> · 최진림<sup>2</sup> · 서준원<sup>2</sup> · 박현<sup>2†</sup>

### Effects of Blending Fatty Acid-Glycerol-pMDI with Urea-Formaldehyde Resin Adhesives to Their Adhesion for the Use of Soybean Oil\*1

Young-Sam You<sup>2</sup> · Jin-Lim Choi<sup>2</sup> · Jun-Won Seo<sup>2</sup> · Heon Park<sup>2†</sup>

#### 요약

본 연구는 UF resin의 접착성능을 개선하여 그 사용처의 확대하기 위하여 각 F/U 몰비별로 제조된 UF resin에 접착성능이 우수한 지방산-글리세롤-pMDI 당량비 1:1:4인 비교적 저가의 isocyanate prepolymer 접착제를 선정하여 UF resin의 수지고형분 기준으로 0 wt%(대조구), 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 25 wt%, 50 wt%로 첨가 혼합하여 접착 성능을 조사하였다. 그 결과, 상태 접착력(Type 2)은 F/U 몰비 1.4에서 가장 우수한 접착력을 준내수 접착력(Type 1.5)은 FGMDI 첨가량이 25% 이상에서 KS 합판 접착성 기준인 7.5 kgf/cm<sup>2</sup>를 모두 상회하는 11 kgf/cm<sup>2</sup> 이상을 나타내었다. 상태 접착력 대비 준내수 접착력의 평균 감소율은 F/U 몰비가 높아질수록, 지방산-글리세롤-pMDI 접착제의 첨가량이 많아질수록 그 감소의 폭이 둔화되었다.

#### ABSTRACT

This study was conducted to improve the bond strength of plywood bonded with F/U molar ratio urea-formaldehyde (UF) resins modified with the selected FGMDI prepolymer contents for various purposes. The amount of FGMDI was mixed with liquid UF resin at 0 wt% (as control), 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 25 wt%, and 50 wt% based on the resin solids. As results, in bonding strength, plywood with F/U molar ratio of 1.4 showed the highest value in Type 2 test and all molar ratio UF resins modified

\*<sup>1</sup> 접수 2006년 4월 24일, 채택 2006년 6월 13일

본 연구는 2005년도 건국대학교 학술진흥 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

\*<sup>2</sup> 건국대학교 자연과학대학 산림과학전공, Department of Forest Science, Konkuk University, Chungju, Chungbuk 380-701, Republic of Korea

† 주저자(corresponding author) : 박현(e-mail: h.park@kku.ac.kr)

with over 25 wt% of the FGMDI showed more than 11 kgf/cm<sup>2</sup>, which was satisfied the minimum requirement of KS standard, 7.5 kgf/cm<sup>2</sup>, after Type15 testing. As F/U molar ratio was increased and the FGMDI addition in the UF resin was increased, average reduction rate of Type 15 bonding strength compared with Type 2 was significantly decreased.

**Keywords:** Isocyanate prepolymer, urea-formaldehyde resin, bonding strength, Type 15, Type 2

## 1. 서 론

목재자원의 수요는 경제성장과 비례할 뿐 아니라 목재제품의 친환경소재로 선호되어 지속적으로 수요가 늘어나고 있다. 목재자원의 효율적 순환이용을 위하여 목재대체자원으로서 목질재생산 즉 목질재료 및 목질보드(wood-based composites)에 이용되고 있는 요소수지는 가격이 저렴하며 경화가 빠르고 미생물에 대한 저항성이 있어 일반적으로 가장 널리 이용되고 있는 접착제중의 하나로써 적절한 촉매와 첨가제를 이용하면 다양한 용도의 접착 제품을 제조할 수가 있다. 그러나 이러한 요소수지 접착제는 내후성이 약하여 화장단판, 대판용 삭편판이나 가구용 섬유판 또는 내장용(실내용 Type II) 제품의 제조용으로 그 사용이 제한되고 있으며 열과 수분에 민감하기 때문에 경화된 수지가 열과 수분의 작용에 의해 가수분해(hydrolysis)되는 과정에서 Formaldehyde가 서서히 대기중에 방산된다. 이밖에도 요소수지를 이용한 보드제품 내에서 Formaldehyde는 메틸렌글리콜(methylene glycol) 단량체 또는 저중합체(oligomer), 파라포름알데히드(paraformaldehyde) 등 다양한 상태로 존재하는데 이들 또한 포름알데히드 방출의 잠재성을 가지고 있다. 요소수지의 내구성과 접착강도를 개선시키기 위하여 멜라민과 함께 공축합을 하기도 하나 가격이 상승하게 되고 경화시 더 높은 온도를 필요로 하게 된다.

이소시아네이트계 접착제는 -NCO group의 반응성으로 인하여 우수한 접착성능(실외용 Type I)을 보여주고 있는 비포름알데히드계 접착제이다. 이 접착제의 장점으로는 포름알데히드계 접착제에 비해 낮은 도포량, 짧은 열압사이클과 낮은 열압온도, 목질재료의 건조비용 절감 효과 등이며 전체 목질판상제 제조

공정에서 생산절감효과를 얻을 수 있다. 반면 금속부착현상, 접착제 보관시 습기 또는 수분의 접촉에 주의하여야 하는 단점을 가지고 있다(C. J. 등 1985, G. A. Grozdits 등 1987).

이소시아네이트계 접착제는 MDI (diphenylmethane-4,4'-diisocyanate)의 -NCO group과 polyol의 -OH group과 반응하여 urethane bond로 구성된 polyurethane (PU) resin, amino group 또는 H<sub>2</sub>O와 반응하여 urea bond를 주로 형성하는 EMDI (Emulsified MDI) 또는 self-release MDI, 그리고 -OH group, H<sub>2</sub>O, -COOH과 반응하여 urethane, urea, amide bond를 주로 형성하는 수성고분자 이소시아네이트 수지이다(F. Saito 등 1985, F. Saito 등 1988, K. Taki 등 1985, K. Taki 등 1983, K. Taki 1978, K. Taki 등 1979, Y. Ichikawa 등 1985, H. Yoshida 등 1986).

Isocyanate prepolymer는 기존의 포름알데히드계 접착제보다 가격이 높아 단독으로 목질재료의 접착제로 사용하기에는 그 한계가 있다. 따라서 최근 포름알데히드 방출문제의 심각성이 대두되면서 비포름알데히드계인 isocyanate prepolymer와 포름알데히드계 접착제, 특히 UF resin과 혼합하여 사용하는 방안이 적절하리라 판단된다.

UF resin을 F/U 몰비별로 제조하여 시간의 경과에 따른 Formaldehyde의 방출경향과 접착력을 조사한 결과 F/U 몰비 1.0과 1.2의 경우 접착성과 KS Formaldehyde 방출 준무취 기준을 제조일에 관계없이 만족시키며 1.4의 경우 제조후 30일 경과 후에 제한된 장소에 사용되어야 한다고 보고하였다(박 등 1999). 또한 WCO (Waste Cooking Oil)를 정제하여 glycerol과 fatty acid로 구분하고 isocyanate와 당량비별로 반응시켜 그 접착력을 조사한 결과, fatty acid,

glycerol, pMDI의 당량비가 1 : 1 : 4일 때 가장 우수한 접착력을 보였으며, 접착제 고형분이 50%인 접착제로 제조하여 이용할 경우 파티클 함수율 20%, 함지율 5%일 때 우수한 물성의 PB를 제조할 수 있다고 보고하였다(박 등 2003, E. C. Kang 등 2003).

Isocyanate를 PF resin과 UF resin 접착제에 각각 혼합할 경우, isocyanate가 각 수지와와의 반응보다 물과의 반응이 빠르게 나타났으며, 각 접착제의 methylol group과-NCO group이 반응하면 urethane bond가 생성되어 비교적 강한 접착력을 보인다고 보고하였다(A. Pizzi 등 1992, A. Pizzi 등 1983, A. Pizzi 등 1993, A. Pizzi 등 1996).

종래의 포름알데히드계 수지는 물을 방출하면서 축합이 진행되고 접착제로서의 효과를 나타내는 것과는 반대로 isocyanate는 물과 반응하여 polyurea structure를 형성하고 이것이 adhesive bond formation의 골격이라고 보고하였다(Chelak 등 1991). 이와 같은 맥락에서 urethane bond와 미반응 -NCO group을 가지고 있는 isocyanate prepolymer를 제조하고 이를 UF resin과 혼합하여 사용할 경우 urea bond와 urethane bond를 생성할 것이라 판단된다.

따라서 본 연구는 위의 연구들을 기반으로 몰비별로 UF resin 제조한 후 fatty acid, glycerol, pMDI의 당량비 1:1:4로 혼합된 비교적 저가의 isocyanate prepolymer를 각 몰비별 UF resin의 수지고형분 기준 0 wt%(대조구), 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 25 wt%, 50 wt%로 첨가혼합하여 그 접착성능을 개선하여 사용처의 확대에 대한 가능성을 알아보고자 본 연구를 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

본 실험의 접착제 원료는 glycerol (glycerine), fatty acid (oleic acid), pMDI (polymeric diphenylmethane-4,4'-diisocyanate)을 사용하였다.

### 2.1. 접착제용 시약

본 실험의 요소수지의 제조에 사용된 시약은 요소,

35% Formaldehyde Solution, 1 N, 0.1 N 수산화나트륨, 1 N, 0.1 N 빙초산을 사용하였다. 99.9%의 glycerol (glycerine  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  F.W. 282.47), 95%의 fatty acid (oleic acid  $\text{nC}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  F.W. 92.0), pMDI (polymeric MDI (diphenylmethane-4,4'-diisocyanate))는 금호 미쓰이 화학주식회사의 -NCO content WT% 30~32 (평균 31.25)의 cosmonate M-200 제품을 사용하였다.

### 2.2. 단 판

본 실험에 이용된 합판용 Veneer는 인천의 합판제조회사에서 분양받은 남양재(Tricadnia, MC 6~9%)로 각 veneer의 두께는 face 1.3 mm, core 2.1 mm였다.

### 2.3. 소맥분 및 경화제

합판제조에 사용된 경화제는 1등급의 염화암모늄을 사용하였으며 분말 경화제의 양은 혼합수지의 중량 대비 0.2%를 사용하였다.

소맥분의 경우 시중에 판매되는 중력 1등급으로 소맥분의 양은 요소수지 중량의 20%를 사용하였다.

### 2.4. UF Resin 제조

본 실험에서 사용된 UF resin은 85°C에서 메틸올화 반응 50분, 메틸렌화 반응 90분에 맞추어 F/U 몰비 2.0을 제조한 후 요소를 첨가하여 F/U몰비 1.8, 1.4, 1.2의 UF resin을 제조하였다. 그리고 glycerol/fatty acid/pMDI prepolymer와 혼합에 사용된 UF resin은 각 F/U 몰비별로 1.2, 1.4, 1.8로 제조되어 평균 solid content 48.54%, pH 8.6이었다.

### 2.5. 접착제의 혼합

기 제조된 UF resin에 중량대비 20%의 소맥분을 첨가한 후 1:1:4의 당량혼합비의 glycerol/fatty acid/pMDI prepolymer를 UF resin 고형분 기준 0 wt%

(대조구), 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 25 wt%, 50 wt%로 첨가혼합하였다.

## 2.6. 접착시험용 합판 제조

각 혼합비율별 접착제는 veneer 편면기준 150 g/m<sup>2</sup>으로 도포하였고 150 °에서 압력 10 kgf/cm<sup>2</sup>, 시간 30 sec/mm로 열압하였다. 각 veneer를 20 cm×20 cm로 제작하여 3-ply plywood로 제조하였다.

## 2.7. 접착성 조사

제조된 plywood는 KS F 3101에 의거하여 상태시험, 준내수시험으로 구분하여 측정하였다. 상태시험은 상온에서 접착력을 측정하였고, 내수시험은 시험편을 60±3℃의 온수에 3시간 담근 후 상온의 물 속에서 식히고 젖은 채로 접착력을 조사하였다. 접착력 시험은 만능재료시험기(영국 HOUNSFIELD H50KS-0064)를 이용하였으며 인장 속도는 2 mm/min로 측정하였다. 접착력은 다음 식으로 산출하였다.

$$\text{Tensile-shear strength (kgf/cm}^2\text{)} = \text{Ps/L} \times \text{W}$$

Ps : 최대하중(kgf) L : 접착 단면의 길이(cm)  
W : 시험편의 폭(cm)

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1. 각 물비별 합판의 상태접착력

각 F/U물비별로 지방산-글리세롤-pMDI접착제를 첨가하여 상태 접착력을 조사하여 종합한 결과는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 지방산-글리세롤-pMDI의 당량비 1:1:4로 혼합된 비교적 저가의 isocyanate prepolymer에서 미반응 NCO group은 열압과정에서 Veneer의 cellulose와 lignocellulose의 OH group 또는 H<sub>2</sub>O가 반응하여 접착성능을 발휘하게 되며 UF resin과 혼합에서는 첨가량이 증가할수록 NCO group도 증가하게 되어 따라서 이것이 UF resin의

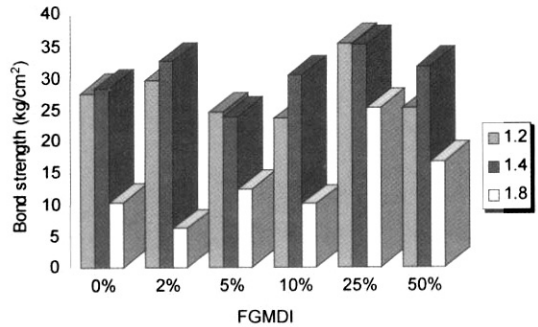


Fig. 1. Effects of FGMDI contents to Type 2 bond strength at different F/U molar ratios of 1.2, 1.4, and 1.8.

amino group과 수분간에 urea bond를 이루게 된다 (박 등 2003, E.C.Kang 등 2003). 시험 결과 F/U 물비 1.8의 첨가량 2%를 제외한 전체값은 KS 합판 접착성 규격인 7.5 kgf/cm<sup>2</sup>에 모두 상회하였으며 F/U 물비 1.4에서 가장 우수한 접착력을 나타내었고 F/U 물비 1.8에서 가장 낮은 접착력을 나타내었다. 이러한 경향은 F/U 물비별 합판의 접착력 시험결과와 전반적으로 유사한 추이를 보였다(노1997, 박 등1999). 또한 지방산-글리세롤-pMDI접착제의 첨가량별 접착력은 0%~50% 중 25% 첨가 하였을 때 가장 우수한 접착력을 나타내었다.

## 3.2. 각 물비별 합판의 준내수접착력

Fig. 2에서와 같이 준내수 접착력 시험에는 지방산-글리세롤-pMDI접착제의 첨가량이 5% 이하일때에는 F/U 물비 1.4의 접착력이 우수하였으며 첨가량이 증가함에 따라 F/U 물비 1.2, 1.8이 우수한 접착력을 나타내었다. 첨가량 25% 이상에서는 각 물비별 접착력이 KS 합판 접착성 기준인 7.5 kgf/cm<sup>2</sup>를 모두 상회하고 있다.

## 3.3. 접착률 감소 비교

각 F/U 물비별 UF resin의 상태접착력과 준내수 접착력을 비교하여 그 감소율을 조사한 결과 Fig. 3과

### 3. 결 론

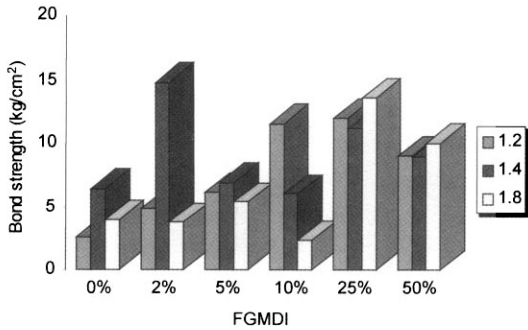


Fig. 2. Effects of FGMDI contents to Type 1.5 bonding strength at different F/U molar ratios of 1.2, 1.4, and 1.8.

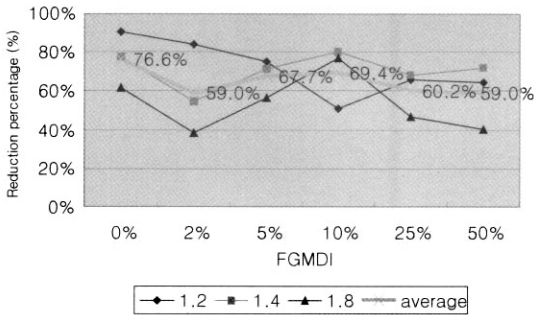


Fig. 3. Average reduction percentage of bonding strength of FGMDI content at F/U 1.2, 1.4, 1.8 after Type 1.5 test.

같이 F/U 몰비가 높아질수록, 지방산-글리세롤-pMDI 접착제의 첨가량이 많아질수록 그 접착력의 감소의 폭이 둔화되는 경향을 보였다.

특히, 지방산-글리세롤-pMDI 접착제를 첨가하지 않은 F/U resin는 그 F/U resin 자체만으로는 모든 F/U 몰비에서 준내수 접착력의 기준을 만족시키지 못하는 결과를 보였으나, 각 F/U 몰비에서 공히 가장 우수한 접착력을 보인 25%의 첨가량에서는 상태 접착력(평균 32.06 kg/cm<sup>2</sup>) 및 준내수 접착력(평균 12.29 kg/cm<sup>2</sup>)에서 모두 11 kg/cm<sup>2</sup>을 상회하여 KS 기준 기준인 7.5 kg/cm<sup>2</sup>를 만족시켰으며 준내수 시험 후의 접착력 감소율 평균 60.2%이었다.

각 F/U 몰비별로 제조된 UF resin에 지방산-글리세롤-pMDI의 당량비 1:1:4의 비교적 저가의 isocyanate prepolymer 접착제를 UF resin의 수지고형분 기준으로 0 wt%(대조구), 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 25 wt%, 50 wt%로 첨가혼합하여 접착 성능을 평가한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 상태접착력의 경우 F/U 몰비 1.8의 첨가량 2%를 제외한 전체값은 KS 합판 접착성 규격인 7.5 kgf/cm<sup>2</sup>에 모두 상회하였으며 F/U 몰비 1.4에서 가장 우수한 접착력을 나타내었고 F/U 몰비 1.8에서 가장 낮은 접착력을 나타내었다.

2) 준내수 접착력의 경우 지방산-글리세롤-pMDI 접착제의 첨가량이 25% 이상에서는 각몰비별 공히 준내수 접착력이 KS 합판 접착성 기준인 7.5 kgf/cm<sup>2</sup>를 모두 상회하는 11 kgf/cm<sup>2</sup> 이상을 나타내었다.

3) 상태접착력대비 준내수 접착력의 감소율은 F/U 몰비가 높아질수록, 지방산-글리세롤-pMDI 접착제의 첨가량이 많아질수록 그 감소의 폭이 둔화되었다.

### 참 고 문 헌

1. C. J. Galbraith, Jr., S. C. Cohen, and P. R. Sutula. 1985. Proceedings, 19th Particleboard Symposium WSU 301.
2. G. A. Grozdits, Ernest K. Moss, K. P. Klapper, and D. Hedquist. 1987. Proceedings, 21st Particleboard Symposium WSU 187.
3. Saito, F., T. Watanabe, and S. Suzuki. 1985. Mokuzai Gakkaishi 31(12), 1028.
4. Saito, F., S. Suzuki, and T. Iwata. 1988. Mokuzai Gakkaishi 34(1), 28.
5. K. Taki. 1985. Mokuzai Gakkaishi 31(7), 573.
6. Taki, K., B. I. Tomita, and H. Mizumachi. 1983. Mokuzai Gakkaishi 29(2), 145.
7. Taki, K., H. Mizumachi, and Y. Yamagishi. 1978. Mokuzai Gakkaishi 24(4), 237.
8. Taki, K., H. Mizumachi, and Y. Yamagishi. 1979. Mokuzai Gakkaishi 25(3), 216.
9. Ichikawa, Y., B. I. Tomita, and H. Mizumachi. 1985.

- Mokuzai Gakkaishi 31(3), 186.
10. H. Yoshida, 1986. Mokuzai Gakkaishi 32(6), 432
  11. Pizzi, A. and T. Walton. 1992. *Holzforschung*(6), 541.
  12. Pizzi, A. 1983. Wood adhesives chemistry and technology, 289.
  13. Pizzi, A., J. Valenzuela, and C. Westermeyer. 1993. *Holzforschung*(1), 68.
  14. Pizzi, A., P. Tekely, and L. A. Panamgama. 1996. *Holzforschung* 50(5), 481.
  15. Chelak, W. and W. H. Newman. 1993. Proceedings, 25th Particleboard Symposium WSU, 205.
  16. Kang, E. C., B. D. Park, J. Y. Park, and H. Park. 2003. Proceedings, 2003 KSWAT Annual Meeting, 80.
  17. 노정관. 1997. 목질접착제품의 포름알데히드방출문제 및 개선대책. '97한국 합판·MDF·파아티클보드 심포지엄. 125~157.
  18. 박 현, 김환기. 2003. 폐식용유를 이용한 비포름알데히드 목재 접착제 제조 기술 개발. 농림부 최종 연구보고서: 13.
  19. 박 현, 유영삼. 1999. F/U 물비의 변이가 합판의 접착성과 Sliver-PB, Strand-PB의 물성에 미치는 영향. 목재공학회 지 vol 27(2).