

유채박의 알칼리 가수분해물을 이용한 합판용 접착제의 개발*1

양 인*2 · 정재훈*2 · 한규성*2 · 최인규*3 · 사공문*4 · 안세희*5 · 오세창*5†

Development of Adhesive Resins Formulated with Rapeseed Flour Akali Hydrolyzates for Plywood Panels*1

In Yang*2 · Jae-hoon Jeong*2 · Gyu-seong Han*2 · In-gyu Choi*3 ·
Moon Sagong*4 · Sye-Hee Ahn*5 · Sei-Chang Oh*5†

요 약

현재 석유화학계 접착제는 합판과 같은 목질계 판상재료 생산을 위하여 주로 사용되고 있다. 그러나 석유화학계 접착제의 기본 원료인 원유의 가격 상승과 포름알데히드 방산과 같은 문제로 대체 접착제에 대한 개발이 절실한 상황이다. 본 연구는 석유화학계 접착제를 대체하기 위하여 바이오 디젤 부산물인 유채박을 이용하여 접착제를 조제하였으며, 이 접착제를 합판 제조에 적용한 후 접착능 및 포름알데히드 방산량을 조사함으로써 유채박의 합판용 접착제 제조를 위한 원료화 가능성을 확인하고자 하였다. 유채박 접착제 조제를 위하여 먼저 유채박을 수산화나트륨으로 화학적으로 개량한 후, phenol formaldehyde (PF) prepolymer와 혼합하여 접착제를 제조하고 그 접착제를 합판 제조에 적용하였다. 유채박 접착제는 가수분해 조건과 PF prepolymer의 몰비에 따라 26.08~36.12%의 고형분 함량을 보유하였으나, 점도가 매우 높은 것으로 조사되었다. 한편 유채박 접착제로 제조된 합판의 인장 전단강도와 목파율은 유채박의 가수분해 조건과 PF prepolymer의 종류와 상관없이 KS 규격의 보통 합판 품질기준을 상회하였다. 포름알데히드 방산량은 1.8몰의 포름알데히드와 1몰의 phenol로 조제한 PF prepolymer를 사용한 접착제에서 유채박의 가수분해 조건과 상관없이 KS 규격의 E0 기준보다 낮은 것으로 나타났다. 결과적으로 유채박이 합판용 접착제의 원료로서 사용될 수 있을 것으로 생각되나, 열압시간을 단축시키기 위한 유채박 접착제의 고형분 함량을 증가시키는 방안과 접착제의 목재 침투 정도와 인장 전단강도 사이의 관계를 확인하는 현미경적 미세구조에 대한 연구가 유채박 접착제의 상용화를 위해 필요할 것으로 판단된다.

* 1 접수 2010년 3월 25일, 채택 2010년 6월 4일

* 2 충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과. Department of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

* 3 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공. Department of Forest Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

* 4 (명) 신흥기업사. Shin Heung Ind. Co., Cheongju 361-480, Korea

* 5 대구대학교 생명환경대학 산림자원학과. Department of Forest Resources, Daegu University, Kyongsan 712-714, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 오세창(e-mail: osc@daegu.ac.kr)

ABSTRACT

Petroleum-based adhesive resins have extensively been used for the production of wood panels. However, it is necessary to develop environmentally friendly adhesive resins due to the increase of manufacturing cost and the environmental issue, such as the emission of volatile organic compounds, of the petroleum-based adhesive resins. This study was conducted to formulate environmentally friendly adhesive resins using by rapeseed flour (RSF), which is the by-product of bio-diesel produced from rapeseed, for replacing petroleum-based adhesives with them. To formulate RSF-based adhesive resins, RSF was hydrolyzed in de-ionized water, 1% and 3% sodium hydroxide solutions. As a crosslinking agent, PF prepolymers were prepared with 1.8, 2.1 and 2.4 mol formaldehyde and 1 mol phenol (1.8-, 2.1- and 2.4-PF), and then mixed with RSF hydrolyzates to complete the formulation of RSF-based adhesive resins. The RSF-based adhesive resins were applied to fabricate 3-ply plywood panels. The solid content of RSF-based adhesive resins were ranged from 26.08% to 36.12% depending on the hydrolysis condition of RSF and PF prepolymer type with a high viscosity. The tensile shear strength and wood failure of plywood fabricated with RSF-based adhesive resins exceeded a minimum requirement of KS standard for ordinary plywood regardless of the hydrolysis condition of RSF and PF prepolymer type. Formaldehyde emissions of the plywood panels fabricated with 1.8-PF and RSF hydrolyzates were lower than that of E0 specified in the KS standard. Based on the results, RSF might be used as a raw material of environmentally friendly adhesives for the production of plywood panels, but further researches - the increase of solid content of RSF-based adhesives for reducing press time and the microscopic observation of plywood specimen for identifying the relationship between tensile shear strength and the penetration of adhesives into wood structure - are required to commercialize the RSF-based adhesives.

Keywords: rapeseed flour, environmentally friendly wood adhesives, plywood, shear strength, formaldehyde emission

1. 서 론

석유화학계 합성수지 접착제는 목재업계, 특히 목질계 판상재료 제조에 보편적으로 널리 이용되고 있으나, 석유화학계 접착제의 가격이 상승하고, 그 접착제로부터 방출되는 휘발성 유기 화합물로부터 발병되는 것으로 알려진 새집증후군과 같은 심각한 인체 유해성 및 환경문제로 환경 친화적인 새로운 접착제의 개발 필요성이 대두되었다. 최근까지 이러한 석유화학계 접착제에 대한 문제점을 해결하기 위해 탄수화물(Christiansen & Gillespie, 1986), 단백질(Kuo *et al.*, 2001; Riebel *et al.*, 1997; Steele *et al.*, 1998),

탄닌(Barbosa *et al.*, 2000), 리그닌(Oh *et al.*, 1994; Yang *et al.*, 2007; Olivares *et al.*, 1995)과 같은 재생 가능 자원 및 산업 부산물을 목재 접착제의 원료로 이용함으로써 석유화학계 접착제를 대체하거나 사용량을 줄이는 다양한 시도 및 연구 결과가 발표되었으나, 접착력과 내수성 문제로 인해 상용화까지 진행되기에는 여러 문제점을 내포하고 있는 것으로 보고되었다.

최근 원유 공급의 불안정과 수요가 급증함에 따라 원유 가격이 급등하였고, 결과적으로 석유화학계 접착제의 대체 접착제로 재생가능 자원을 이용하는 방안이 다시 관심을 받기 시작하였다. 예를 들면 탄수화물계인 전분(Kuo, *et al.*, 1994)과 단백질계인 대

두박(Yang *et al.*, 2005, 2006a, 2006b)을 이용한 접착제를 조제하여 합판, 섬유판, oriented strand-board (OSB) 등과 같은 목질계 판상재료의 제조에 적용하였다. 목재 접착제로써 전분 및 대두박의 사용은 성공적이었으나, 국내에서 그 원료를 접착제 제조에 이용하기 위해 대부분 수입에 의존해야 하며, 결과적으로 원료에 대한 높은 구매 비용과 수급 불안으로 현재 국내에서 목재 접착제의 원료로써 사용되지 않고 있다. 국내에서 석유화학계 접착제를 대신할 수 있는 대체 접착제의 제조와 용이한 원료 확보의 문제점을 동시에 해결하는 방안을 찾는 과정에서 오 등(2008), 양 등(2009), Yang *et al.* (2009)는 단백질계 원료로써 두부 생산 폐기물인 두부비지를 원료로 접착제를 조제하였다. 이렇게 조제된 두부비지 접착제는 점도가 높고 고형분 함량이 낮은 관계로 합판 또는 무늬목 접착과 같이 도포형 접착제로만 사용이 가능하였으며, 이렇게 조제된 접착제는 석유화학계 접착제에 비교하여 경화를 위해 긴 시간과 높은 온도가 요구되었다. 또한 두부비지는 탄수화물의 함량이 높고 단백질 함량이 낮은 관계로 두부비지 접착제로 제조된 합판의 경우 내수성을 향상시키는 방안이 필요한 것으로 보고되었다. 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 대체 원료를 탐색하는 과정에서 두부비지에 비해 단백질을 많이 함유하고 있으며, 향후 바이오 디젤을 국내에서 생산할 경우 용이하게 원료 확보가 가능한 유채박을 친환경 접착제의 원료로 사용하는 연구를 수행하게 되었다.

유채박은 유채씨 또는 캐놀라로부터 식용유 및 바이오디젤을 생산한 후 발생하는 부산물으로써 현재 대부분이 사료 또는 비료 제조에 사용되고 있어 재자원화에 대한 여러 연구가 수행되고 있는 실정이다. 유채박의 확보 가능량을 환산하면, 2007년 약 33만 톤의 유채씨가 인도, 중국, 캐나다로부터 수입되었으며 그 양을 금액으로 계산하면 5,500만 달러이었으며, 사용량은 계속 증가하여 2008년 11월까지 약 42만 톤의 유채씨(12,300만 달러)가 수입되었다(농수산물 무역정보, 2009). 따라서 유채씨로부터 식용유와 바이오디젤을 생산한 후 확보가 가능한 유채박의 양은 매년 25만 톤 이상이 될 것으로 추산되며, 결과적으로

유채박을 이용한 효율적인 재자원화 방안이 수립된다면, 바이오디젤의 가격을 낮출 수 있는 동기를 부여하게 될 것이다. 본 연구는 유채박을 친환경 접착제의 주원료로 이용하기 위하여 수산화나트륨으로 이화학적 성질을 개량한 후, 이렇게 개량된 유채박을 이용하여 접착제를 조제하였다. 이렇게 조제된 유채박 접착제를 라디에타 파인 단판을 이용한 합판 제조에 적용하였으며, 접착능 및 포름알데히드 방산량을 조사함으로써 유채박의 친환경 접착제 원료화에 대한 가능성을 확인하고자 수행하게 되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에 사용된 유채박은 유기비료를 제조하기 위해 (주)대영 TMS (경기, 평택)에서 중국 및 인도에서 수입된 것을 구입하여 사용하였으며, 접착제 제조에 앞서 가정용 믹서로 분쇄한 후, 60 mesh 이하의 분말을 친환경 접착제의 원료로 사용하였다. 유채박의 개량을 위해 사용된 수산화나트륨(NaOH)과 phenol-formaldehyde (PF) prepolymers를 조제하기 위해 사용된 페놀, 포르말린 등은 화학실험용 시약을 구입하여 사용하였다.

합판 제조를 위해 사용된 단판은 라이에타 파인 (*Pinus radiata* D. Don) 단판으로 국내 합판생산 공장(이건산업)에서 구입하여 사용하였다. 사용된 단판의 두께는 2.7 mm이며, 합판 제조에 앞서 함수율은 5%로 조절하였다.

2.2. 유채박의 이화학적 성질

유채박의 목질계 판상재료용 접착제 원료로써 이용 가능성을 확인하기 위하여 기초 자료인 고형분 함량, 함수율 및 pH를 조사하였으며, Van der Riet *et al.* (1989)이 수행한 방법에 의해 단백질, 전섬유소, 지방, 회분 등의 화학적 성분을 조사하였다.

2.3. 유채박 접착제의 조제

유채박의 이화학적 성질 개량을 위하여 수산화나트륨을 이용하여 가수분해를 실시하였으며, 수산화나트륨의 농도에 따른 접착능 및 포르말데히드 방산량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1% 및 3%의 수산화나트륨 수용액에 유채박 분말을 넣고 80°C에서 60분간 가수분해를 실시하였다. 또한 유채박의 알칼리 가수분해 여부에 따른 접착능과 포르말데히드 방산량 결과를 비교하기 위하여 증류수를 이용하여 80°C에서 60분간 반응시킨 유채박 가수분해물도 접착제 조제에 사용하였다.

PF prepolymer는 포르말데히드와 페놀의 몰비를 1.8/1, 2.1/1, 2.4/1로 조절하여 3 종류를 조제하였으며, 이 때 페놀과 수산화나트륨의 몰비를 0.1로 고정하였다. PF prepolymer의 조제는 반응기에 페놀, 포르말데히드 및 수산화나트륨을 넣고 75°C에서 90분간 교반하면서 1차 반응을 완료한 후, 나머지 수산화나트륨을 넣고 95°C에서 60분간 추가적으로 교반하여 2차 반응을 시켜 실험실에서 합성하였다. 조제된 PF prepolymers의 최종 고형분 함량은 50% 내외였으며, 점도는 50~150 m·Pa·s로 나타났다.

유채박 접착제의 합성은 세 종류의 유채박 가수분해물(0%, 1%, 3%)과 세 종류의 PF prepolymers(1.8-PF, 2.1-PF, 2.4-PF)를 고형분 함량을 기준으로 70/30으로 조정하여 혼합한 후, 70°C에서 10분간 교반하면서 총 9종류의 합판용 접착제를 조제하였다.

2.4. 합판 제조 및 물성 평가

건조된 단판을 알맞은 크기(30 cm × 30 cm)로 재단한 후 조제된 접착제를 도료용 붓을 사용하여 단판에 도포량이 200 g/m²되도록 양면 도포를 실시하였다. 도포된 단판의 상·하에 각각 한 장의 단판을 적층하였으며, 적층된 단판을 열압 공정에 투입하기에 앞서 개방되적시간과 폐쇄되적시간을 각각 5분으로 조절하였다. 합판제조에 사용된 열압기의 온도는 140°C, 압력은 12 kg/cm², 그리고 열압시간은 5분으로 고정하였다. 열압을 마친 후, 각 합판은 접착력 및 포르말

데히드 방산량 측정시까지 조습실에서 조습처리하였다.

접착력 시험은 “KS F 3101 보통합판”에 제시된 인장 전단 접착력 시험방법에 의거하여 건조 및 준내수 조건에서 각각 접착력 테스트를 실시하였다. 인장 전단 접착력은 만능강도 시험기로 건조 상태 조건에서 10개의 시험편에 대해 테스트를 수행하였으며, 다른 10개의 시험편에 대해서는 70°C의 온수에 두 시간동안 침지와 순차적으로 60°C의 오븐에서 3시간 건조시킨 후, 인장 전단강도 테스트를 수행하였으며, 인장강도와 목파율로 접착능을 측정하였다. 제조된 합판의 포르말데히드 방산량은 친환경 건축자재 단체의 품질인증 시험방법 규정에 따라 24시간 데시케이터법으로 측정하였다.

2.5. 실험설계 및 통계학적 분석

본 연구에 사용된 인자(factor)는 세 종류의 F/P 몰비와 세 종류의 유채박 가수분해물로 구성되어 있으며, 따라서 3 × 3 다원변량분석(factorial design)에 따른 실험설계 방법을 도입하여 데이터 분석을 수행하였다. 측정된 건조 및 준내수 조건에서 접착력과 포르말데히드 방산 결과에 대한 데이터는 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의해 통계학적 분석을 수행하였으며, 그 분석은 95%의 신뢰범위에서 실시하였다(SAS, 2002). 상기 측정치에 대한 각 인자의 영향은 분산분석을 통하여 확인하였으며, 통계학적으로 $p < 0.05$ 수준에서 영향을 받았을 경우 Fisher's LSD (least significant different : 최소유의차) 검정을 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의해 수행하여 각 데이터의 평균치 간의 차이가 유의한지 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유채박의 이화학적 성질

유채박의 화학적 조성을 확인한 결과, 41%의 전섬유소, 30%의 단백질, 12%의 지방, 9%의 수분, 8%의 회분을 함유하고 있는 것으로 조사되었다(Table 1).

Table 1. The chemical composition of rapeseed flour

	(unit: %)				
	Protein	Holocellulose	Fat/oil	Moisture	Ash
Rapeseed - I	23.22	43.11	25.81	3.48	4.38
Rapeseed-II	21.51	46.45	24.72	3.51	3.81
Rapeseed flour	29.58	41.47	11.67	9.24	8.04
Soybean	37.40	40.22	11.34	5.52	5.52

Table 2. Characteristics of rapeseed flour hydrolyzates and rapeseed flour-based adhesives

	Rapeseed flour hydrolyzates ^a			Rapeseed flour-based adhesives ^b		
	1% NaOH	3% NaOH	D-water	1% NaOH	3% NaOH	D-water
RH/PF ^a	100/0	100/0	100/0	70/30	70/30	70/30
Viscosity (m · Pa · s)	> 5,000	1,670	1,250	> 5,000	3,690	4,050
pH	9.92	12.57	5.4	10.03	10.59	6.22
Solid content (%)	19.73	25.86	26.17	26.08	34.14	36.12

^a RH/PF : rapeseed hydrolyzates/phenol-formaldehyde prepolymer.

^b This RSF-based adhesive resins were formulated with RSF hydrolyzates and 2,4-P/F PF prepolymer.

유채박의 지방 함량은 유채씨에 비해 낮은 반면 단백질 및 회분의 함량이 유채씨와 비교하여 증가한 이유는 채유과정에서 지방이 추출되며 상대적으로 단백질과 회분의 함량이 올라갔으며, 전섬유소의 함량이 감소한 것은 채유과정에서 수용성 당류가 추출된 결과라 예상된다. 한편, 유채박의 함수율은 유채씨 및 대두의 함수율에 비해 높았는데, 이는 유채씨로부터 오일을 추출한 후 발생한 유채박을 운송 또는 보관하는 과정에서 수분을 흡수하며 함수율이 상승한 것으로 추측된다.

3.2. 유채박 가수분해물 및 유채박 접착제의 물성

Table 2는 유채박의 알칼리 및 증류수 가수분해물, 그리고 유채박 가수분해물과 phenol-formaldehyde (PF) prepolymer로 조제한 유채박 접착제의 물성을 보여준다. 1%의 수산화나트륨 용액(이하 1%-NaOH)에 반응시켜 얻은 유채박 가수분해물은 낮은 고형분 함량과 매우 높은 점도를 보였는데, 이 결과는 유채박에 함유되어 있는 전섬유소 물질의 팽윤에 의한 것이라 판단된다. 그러나 3% 수산화나트륨 용액(이하

3%-NaOH)에서는 높은 고형분 함량에 비해 점도가 크게 감소하였는데, 이는 유채박 내에 함유된 전섬유소, 단백질과 같은 조성분들의 결합이 높은 알칼리 조건에서 끊어지면서 분자량이 크게 감소함에 따라 나타난 결과라 생각한다. 한편 증류수(이하 D-water)만을 이용한 유채박 가수분해물의 경우 높은 고형분을 보유한 상태에서 점도가 낮은 것으로 조사되었는데, 이 결과는 유채박 내에 존재하는 전섬유소 및 단백질 분자간의 결합이 유지된 상태에서 코일과 같이 꼬여있는 유채박의 삼차원적인 구조가 열에 의해 펼쳐짐(unfolding)에 따라 친수성의 관능기가 많이 노출되면서 점도가 낮아진 것으로 생각한다(Lambuth, 1989).

유채박 가수분해물과 PF prepolymer로 조제한 유채박 접착제의 성질은 26.08~36.12%의 고형분 함량에 매우 높은 점도를 보유한 것으로 나타났다. 따라서 추가적으로 충전제나 증점제의 첨가 없이 도포형 접착제로 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 3%-NaOH로 조제한 접착제의 경우 pH가 너무 높아 목재 접착제로 합판 제조에 사용시 목재 표면의 열화를 일으킬 수 있는 가능성이 있어 적용시 주의가 필요할 것으로 판단된다.

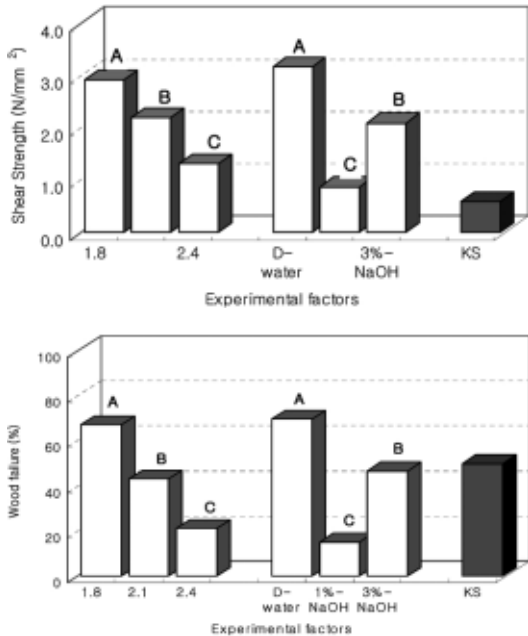


Fig. 1. Dry tensile shear strength (top) and wood failure (bottom) of plywood panels fabricated with RSF-based adhesive resins. Different capital letters over columns indicate significant difference at $p = 0.05$ (least significance difference test).

3.3. 건조상태 인장 전단강도 및 목파율

Fig. 1은 유채박 접착제로 조제한 합판의 건조 상태 인장 전단강도 및 목파율에 대해 가교제로 사용된 PF prepolymer의 포르말데히드와 페놀(이하 F/P)의 몰비 및 유채박의 가수분해 조건의 영향을 보여준다. 유채박 접착제로 제조한 합판의 건조상태 인장 전단강도 및 목파율은 접착제 내에서 가교제로 사용된 PF prepolymer의 F/P 몰비가 증가함에 따라 감소하였는데($p = 0.01$), 이는 높은 F/P 몰비의 PF prepolymer가 유채박 가수분해물과의 가교결합 정도를 증가시키고 결과적으로 접착제의 분자량이 증가함에 따라 열압과정 중에 목재 내로 적절히 침투되지 않음으로써 발생한 결과라 추측한다. 한편 유채박의 가수분해 조건에 따른 건조 상태에서의 인장 전단강도 및 목파율은 D-water 접착제에서 가장 높았으며, 3%-NaOH,

1%-NaOH 순으로 조사되었다($p = 0.01$). 이와 같은 결과는 D-water 유채박 가수분해물의 경우 구조적으로 unfolding이 발생함으로써 많은 관능기가 노출되고 결과적으로 PF prepolymer와 유채박 가수분해물 사이에 적절한 가교결합으로부터 기인한 것으로 생각한다. 3%-NaOH 접착제의 경우, 높은 알칼리 처리로 유채박 내의 조성분인 전섬유소와 단백질의 결합이 절단되며 유채박의 조성분들이 가지고 있는 원래의 접착력이 저하되어 D-water 접착제보다 접착력이 낮은 것으로 생각한다(Lambuth, 1977). 한편 1%-NaOH 가수분해물에 PF prepolymer를 첨가시 점도가 크게 증가하였는데, 어떠한 접착제에서 점도의 증가는 각 조성분 간의 결합에 따른 분자량 증가를 의미하는 것으로 1%-NaOH와 PF prepolymer로 조제한 접착제에서 분자량이 크게 증가함에 따라 목재 안으로 적절한 침투가 일어나지 않아 낮은 인장강도 및 목파율을 보인 것으로 생각한다.

건조 상태에서 인장 전단강도와 목파율에 대한 F/P 몰비와 가수분해 조건의 상호 효과는 Fig. 2에 나타내었다. 건조상태 인장 전단강도와 목파율은 1.8-과 2.1-F/P 몰비에서 D-water 접착제로 제조한 합판에서 매우 높은 값을 보였으나, 1%-NaOH 접착제로 제조한 합판에서 크게 저하되었다. 한편 2.4-F/P로 제조한 합판에서는 유채박의 가수분해 조건과 상관없이 낮은 접착능 결과를 보였다. 상기 결과들을 종합하면, 1.8-F/P 또는 2.1-F/P PF prepolymer와 D-water 그리고 1.8-F/P PF prepolymer와 3%-NaOH로 조제한 접착제의 접착능이 가장 우수한 것으로 조사되었다. 한편, 유채박 접착제로 조제한 모든 합판의 건조상태 인장 전단강도는 KS F 3101 보통합판의 품질기준인 최대 인장 전단 접착력인 0.6 N/mm^2 를 상회하였으며, 목파율은 1.8-F/P 몰비와 D-water 접착제에서 품질기준인 50%보다 높은 것으로 조사되었다.

3.4. 습윤상태 인장 전단강도 및 목파율

Fig. 3은 유채박 접착제로 제조된 합판의 시험편을 준내수 조건에 노출시킨 후 측정된 습윤상태 인장 전단강도 및 목파율 결과를 보여준다. F/P 몰비에 따른 인장 전단강도 및 목파율은 2.1-F/P로 제조한 시편

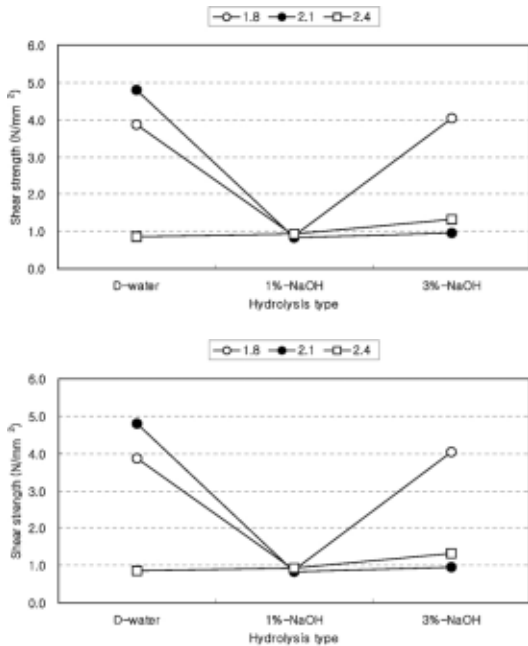


Fig. 2. Interaction effect of hydrolysis condition and PF prepolymer type on the dry tensile shear strength (top) and wood failure (bottom) of plywood panels fabricated with RSF-based adhesive resins.

에서 가장 높았으며, 2.4-F/P로 제조한 시편에서 가장 낮은 값을 보였다($p = 0.01$). 이와 같은 결과들은 2.4-F/P로 조제된 접착제의 경우 접착제 내에 상대적으로 많이 함유된 포르말데히드로 인해 가교반응을 통한 완전 경화를 위해 외부로부터 많은 열에너지의 공급이 필요할 것으로 생각되나, 본 연구에서 사용된 열압조건이 2.4-F/P의 경화를 위해 불충분하여 접착제의 완전 경화가 발생하지 않아 습윤상태 인장 전단강도가 낮아진 것으로 판단된다. 한편 유채박의 가수분해 조건에 따른 준내수 인장 전단강도 및 목파율 결과를 보면, D-water로 조제한 접착제에서 가장 높았으며, 다음으로 3% NaOH, 1% NaOH로 조제한 접착제 순으로 조사되었다($p = 0.01$). 이와 같은 결과는 건조 상태에서의 인장 전단강도 및 목파율과 마찬가지로 유채박의 가수분해 조건에 따라 PF prepolymer와 가교결합 정도에 차이가 일어나며, 결과적으로 분자량이 큰 1%-NaOH로 조제한 접착제 분

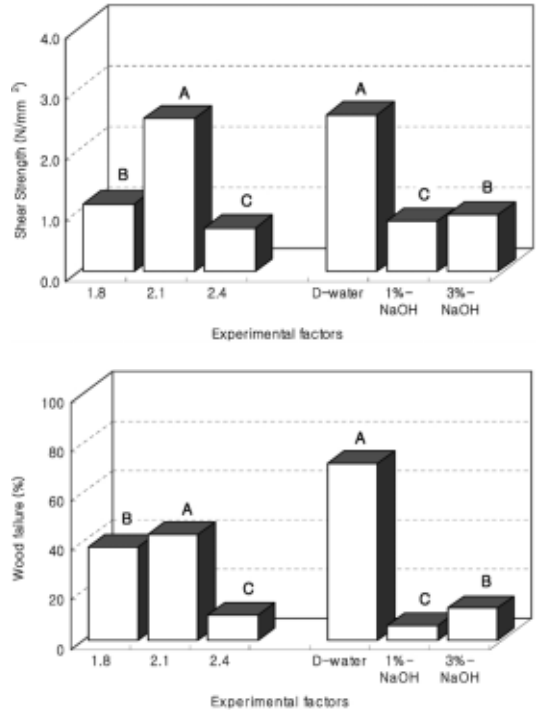


Fig. 3. Wet tensile shear strength (top) and wood failure (bottom) of plywood panels fabricated with RSF-based adhesive resins. Different capital letters over columns indicate significant difference at $p = 0.05$ (least significance difference test).

자가 목재 내로 침투가 발생하지 않았으며, 분자량이 제일 작은 3%-NaOH로 조제한 접착제는 과도한 침투가, D-water로 조제한 접착제의 경우 적절한 침투로 높은 인장 전단강도 및 목파율을 나타내는 것으로 생각한다. 이러한 추론을 확인하기 위하여 유채박 접착제의 목재 침투 정도를 광학 또는 전자현미경으로 관찰하는 것이 필요할 것으로 생각한다.

한편 일정한 F/P 몰비에서 유채박의 가수분해 조건에 따른 습윤 인장 전단강도와 목파율을 비교한 결과, 2.1-F/P PF prepolymer와 D-water 접착제로 제조한 합판 시편에서 가장 높았다(Fig. 4). 그러나 유채박의 가수분해 조건과 상관없이 2.1-과 2.4-F/P PF prepolymers로 조제한 접착제로 이용하여 제조한 합판 시편의 인장강도 및 목파율은 상대적으로 낮은

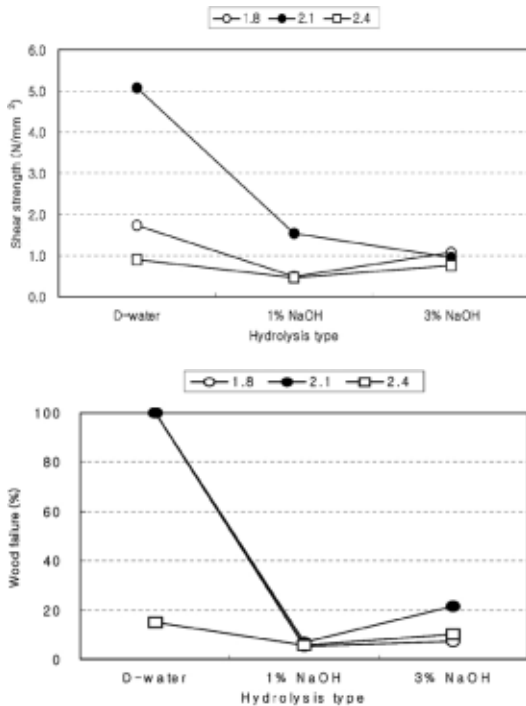


Fig. 4. Interaction effect of hydrolysis condition and PF prepolymer type on the wet tensile shear strength (top) and wood failure (bottom) of plywood panels fabricated with RSF-based adhesive resins.

것으로 조사되었다. 상기 결과들을 토대로 1.8-F/P PF prepolymer와 D-water 가수분해물로 조제한 유채박 접착제가 준내수 조건에서 가장 우수한 인장 전단강도 및 목파율을 가진 합판을 제조할 수 있을 것으로 생각한다.

3.5. 포름알데히드 방산

유채박 접착제로 제조한 합판에서 포름알데히드 방산량에 대한 PF prepolymers의 F/P 몰비와 유채박의 가수분해 조건의 영향을 조사한 결과는 Fig. 5와 같다. 유채박 가수분해물에 1.8-, 2.1-, 2.4-F/P PF prepolymers로 조제한 접착제를 이용하여 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 각각 0.43, 0.96, 2.73 mg/ℓ로, F/P의 몰비가 증가함에 따라 포름알데히드 방산

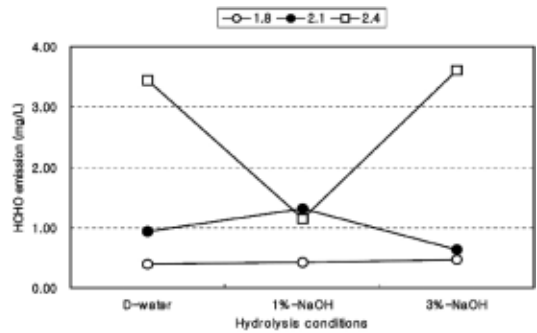


Fig. 5. Formaldehyde emission of plywood panels fabricated with RSF-based adhesive resins.

량이 증가하였으며, 특히 2.4-F/P PF prepolymer를 함유한 접착제로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량은 매우 높은 것으로 조사되었다($p = 0.01$). 이와 같은 결과는 PF prepolymer의 F/P 몰비가 높을수록 유채박의 가수분해물과 가교반응에 이용되지 못한 유리 포름알데히드가 증가하고 결과적으로 포름알데히드 방산량이 상승했을 것으로 추측된다. 따라서 높은 F/P 몰비의 PF prepolymer로 조제한 유채박 접착제를 사용할 경우 접착력의 향상 및 포름알데히드 방산량의 감소를 위하여 열압시간을 연장하거나 목재 표면에 열화가 일어나지 않는 범위에서 열압온도를 높이는 것이 필요할 것으로 생각한다.

유채박의 가수분해 조건에 따른 포름알데히드 방산량의 영향을 보면, 1%-NaOH의 경우 1.8-F/P PF prepolymer와 조제한 접착제에서 1.0 mg/ℓ 이하, 2.1- 및 2.4-F/P PF prepolymers로 조제한 접착제에서는 1.32 mg/ℓ 과 1.14 mg/ℓ의 포름알데히드가 방산한 것으로 조사되었는데(Fig. 5), 이 결과는 본 연구에 사용된 열압조건에서 1%-NaOH의 경화정도가 D-water와 3%-NaOH에 비교하여 향상됨으로써 포름알데히드 방산량이 낮게 나온 것으로 생각한다. 반면, D-water 또는 3%-NaOH와 2.4-F/P PF prepolymers로 조제한 접착제에서는 3.0 mg/ℓ 이상의 포름알데히드가 방산되었는데, D-water 및 3%-NaOH의 경우 2.4-F/P PF prepolymers와 가교결합을 할 수 있는 많은 관능기가 노출되었으나, 본 연구에서 사용된 열압조건에서 열 에너지의 공급 부족으로 충분한 경화가 일어나지 않아

가교결합에 사용되지 못한 많은 유리 포름알데히드가 방산된 것으로 생각한다. 이 결과를 토대로 KS F 3101에서 규정된 E0급의 포름알데히드 평균 방산량 (0.5 mg/ℓ)에 접근하기 위해 높은 F/P 몰비의 PF prepolymer로 유채박 접착제를 제조할 경우 유리 포름알데히드를 최소화하기 위해 적절한 유채박의 생화학적 개량 및 접착제의 완전 경화를 위한 충분한 열압조건에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 생각한다.

4. 결 론

유채박의 화학적 조성을 확인한 결과 주로 전섬유소와 단백질로 구성되어 있었다. 유채박 접착제는 유채박의 가수분해 조건에 따라 점도와 고형분 함량에 차이가 있었으며, 특히 3%-NaOH를 이용하여 조제한 접착제의 경우 높은 고형분 함량에 비해 상대적으로 점도가 낮아 취급 및 적용이 매우 용이하였다. 유채박 접착제를 이용하여 제조한 합판의 인장 전단강도 및 목파율은 KS F 3101 보통합판의 품질기준 최소값인 0.6 N/mm² 및 50%를 상회하였다. 건조조건에서의 전단 인장강도 및 목파율은 접착제 내에서 가교제로 사용된 PF prepolymers의 F/P 몰비가 증가함에 따라 감소하였으며, 유채박의 가수분해 조건에 의한 비교에서는 D-water 접착제에서 가장 높았으며, 3%-NaOH, 1%-NaOH 순으로 조사되었다. 준내수 조건에서의 인장 전단강도 및 목파율은 2.4-F/P로 제조한 시편에서 가장 낮았으며, 가수분해 조건에 의한 측정치는 건조 상태의 결과와 동일한 것으로 나타났다. 포름알데히드 방산량은 2.4-F/P PF prepolymer를 사용한 접착제를 제외하고 매우 낮은 수준을 유지하였으며, 특히 1.8-F/P PF prepolymer를 사용한 접착제의 경우 유채박의 가수분해 조건과 상관없이 E0 수준(0.5 mg/ℓ)보다 낮았다. 상기 결과들을 종합하면, 1.8-F/P PF prepolymer와 D-water로 조제한 유채박 접착제가 라디에타 파인 합판 생산을 위한 최적 제조 조건이라는 결론을 얻었다. 그러나 유채박 접착제의 상용화를 위해 접착력과 목질 재료로의 침투 정도 간의 상관관계를 확인하는 현미경적 관찰과 최적 적용 조건을 찾는 연구가 향후 필요할 것으로 생각한다.

사 사

본 연구는 농림수산식품부의 농림수산물기술기회평가원의 지원에 의해 수행하였다. 한편 화학적 성분 분석에 도움을 준 서울대학교 산림과학부 환경재료전공 목재화학실의 김호용, 정한섭 대학원생에게 감사의 말씀을 드리며, 합판의 제조, 물성시험, 시편 준비 등에 긴 시간 수고한 대구대학교 산림자원학과 의 이상현 학생에게도 감사의 말씀을 드립니다.

참 고 문 헌

- Christiansen, A. W. and R. H. Gillespie. 1986. Potential of carbohydrates for exterior-type adhesives. *For. Prod. J.* 36(7/8): 20~28.
- Kuo, M. L., D. J. Myers, H. Heemstra, D. Curry, D. O. Adams, and D. D. Stokke. 2001. Soybean-based adhesive resins and composite products utilizing such adhesives. U.S. Patent 6,306,997.
- Riebel, M. J., P. L. Torgusen, K. D. Roos, D. E. Anderson, and C. Gruber. 1997. Bio-composite material and method of making. U.S. Patent 5,635,123.
- Steele, P. H., R. E. Kreibich, P. J. Steynberg, and R. W. Hemingway. 1998. Finger jointing green southern yellow pine with a soy-based adhesive. *Adhesive Age (October)*: 49~54.
- Barbosa, A. P., E. B. Mano, and C. T. Andrade. 2000. Tannin-based resins modified to reduce wood adhesive brittleness. *For. Prod. J.* 50(9): 89~92.
- Oh, Y., T. Sellar Jr., M. G. Kim, and R. C. Strickland. 1994. Evaluation of phenol-formaldehyde OSB resins modified with lignin residues from acid-hydrolyzed waste newsprint. *For. Prod. J.* 44(2): 25~29.
- Yang, K. K., X. L. Wang, and Y. Z. Wang. 2007. Progress nanocomposite of biodegradable polymer. *J. Ind. Eng. Chem.* 13(4): 485~500.
- Olivares, M., H. Aceituno, G. Neiman, E. Rivera, and T. Sellar Jr. 1995. Lignin-modified phenolic adhesives for bonding Radiata pine plywood. *For. Prod. J.* 45(1): 63~67.
- Kuo, M. L., Z. Liu, and J. L. Jane. 1994. Corn starch as copolymer in plywood phenolic adhesives. in

- Proc. Corn Utilization Conference V. June 8~10, 1994, St. Louis, MO.
10. Yang, I., M. L. Kuo, and D. J. Myers. 2005. Physical properties of hybrid poplar flakeboard bonded with alkaline phenolic soy adhesives. *J of the Wood Science and Technology* 33(5): 66~75.
 11. Yang, I., M. L. Kuo, and D. J. Myers. 2006. Bond quality of soy-based phenolic adhesives in southern pine plywood. *JAOCS* 83(3): 231-237.
 12. Yang, I., M. L. Kuo, D. J. Myers, and A. B. Pu. 2006. Comparison of protein-based adhesive resins for wood composites. *J. of Wood Science* 52(6): 503~508.
 13. 오세창, 안세희, 최인규, 정한섭, 윤영호, 양인. 2008. 두부비지를 이용한 합판용 접착제의 개발 및 적용. *목재공학회지* 36(3): 30~38.
 14. 양인, 안세희, 최인규, 최원실, 김삼성, 오세창. 2009. 두부비지 가수분해물과 페놀수지로 조제한 마루판 화장용 접착제의 접착성능. *목재공학회지* 37(4): 388~396.
 15. Yang, I., S. H. Ahn, I. G. Choi, H. Y. Kim, and S. C. Oh. 2009. Adhesives formulated with chemically modified okara and phenol-resorcinol-formaldehyde for bonding fancy veneer onto high-density fiberboard. *J. of Industrial and Engineering Chemistry* 15(3): 398~402.
 16. 농수산물 무역정보. 2009. 농산물 수입 현황. <http://www.kati.net>.
 17. Van der Riet, W. B., A. W. Wight, and J. M. Dattel. 1989. Food chemical investigation of tofu and its byproduct okara. *Food Chemistry* 34: 193~202.
 18. 한국산업규격. 2006. 보통합판 KS F 3101.
 19. Statistical Analysis System Institute. 2002. SAS/STAT User's guide. Cary, NC.
 20. Lambuth, A. L. 1989. Protein adhesives for wood. In "Wood Adhesives: Chemistry and Technology, Vol. 2," A. Pizzi ed. Marcel Dekker, Inc, New York, N.Y.
 21. Lambuth, A. L. 1977. Soybean glues. In "Handbook of Adhesives," I. Skeist ed. Van Nostrand Reinhold Co, New York, NY, USA.