

요소-멜라민 공축합 수지의 요소와 멜라민 혼합비율이 합판의 포름알데히드 방출과 접착성에 미치는 영향*¹

박 헌 · 강은창 · 민경희*²

Effects of Mixing Ratio of Urea and Melamine on Formaldehyde Emission and Bonding Properties of Plywoods Manufactured with Urea-Melamine Formaldehyde Adhesives*¹

Heon Park · Eun-Chang Kang · Kyeong-Heui Min*²

ABSTRACT

This study was to measure formaldehyde emission and bonding strength of plywoods manufactured with urea-melamine formaldehyde adhesives, which were made from three different mixing ratios of urea and melamine, and with four different formaldehyde/urea-melamine molar ratios of 1.0, 1.1, 1.2 and 1.4.

The results were as follows :

1. Amount of formaldehyde emission was the lowest at the first method of molar ratio(F/(M+U)) 1.0. Amounts of formaldehyde emission of experimental manufactured adhesives were lower than that of commercial adhesive.
2. Bonding strength of dry specimen was the highest at the first method of molar ratio(F/(M+U)) 1.4. Dry bonding strength of molar ratio(F/(M+U)) 1.4 was similar to commercial adhesive.
3. Bonding strength of wet specimen was the highest at the second method of molar ratio(F/(M+U)) 1.4. Bonding strength of wet specimen used by the third method of molar ratio(F/(M+U)) 1.4 was almost equal to commercial adhesive.

keywords : Formaldehyde Emission, Urea, Melamine, Molar Ratio, Bonding Properties.

*¹ 이 논문은 1999년도 건국대학교 학술연구진흥비에 의하여 연구되었음.

*² 건국대학교 자연과학대학 College of Natural Science, Konkuk University, Chungju 380-701, Korea

1. 서 론

국내 합판·보드제조업계에서 이용하고 있는 접착제는 포름알데히드계가 주종을 이루고 있다. 그 중 아미노계(요소, 요소-멜라민, 멜라민) 접착제에서는 미반응의 유리포름알데히드가 실내에 방출되어 우리 인체에 피해를 준다. 미국의 독극물 화학산업 연구소(Chemical Industry Institute of Toxicity)는 '포름알데히드 농도 6ppm(part per million;기중농도)에서 쥐와 토끼를 24개월간 매일 6시간씩 폭로시킨 결과 암이 발생하였다.'는 보고를 하였다. 따라서 이러한 포름알데히드 방출의 문제점을 개선하기 위한 방안이 다양하게 연구되고 있다.

현재 포름알데히드에 대한 KS 기준은 합판의 경우, 완전무취(최대 0.7mg/l이하), 무취(최대 7mg/l이하), 준무취(최대 12mg/l이하)로 구분하고 있다. 이를 기준으로 노(1997)는 현재 국내에서 유통되고 있는 목질판넬로부터 방출되는 포름알데히드의 양을 측정한 결과, 국내에 유통되고 있는 국산 합판 평균은 18.5mg/l, 수입 합판 평균은 20.0mg/l(말레이시아산 21.3mg/l, 인도네시아산 19.2mg/l, 미국산 20.2mg/l)로 최하 수준인 준무취에도 미치지 못하고 있는 실정이라고 보고하였다. 특히 수입품의 방출량 초과는 심각한 문제로서 국내 합판에 대한 철저한 품질관리를 하지 못한 결과로 규격미달의 수입제품이 통용되고 있는 것이다.

이러한 문제는 최근 마루판의 이용도가 증가하면서 더욱 현실화되고 있다. 마루판은 무늬목 접착 시 요소-멜라민 수지를 사용하는데, 실내에 설치되는 마루판은 포름알데히드 방출문제가 심각하게 다루어져야 한다. 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.

이러한 연구결과를 바탕으로 본 연구에서는 요소-멜라민 수지 접착제를 포름알데히드/요소-멜라민의 몰비별로 요소와 멜라민 혼합비율을 조정하여 분리반응 및 후첨가 방법으로 제조하고, 제조된 접착제의 포름알데히드 방출량과 접착성을 조사하여 그 변이를 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 접착제 제조용 시약

접착제 제조를 위하여 분말형 요소, 멜라민, 37% 포름알데히드 수용액을 사용하였으며 반응제로 0.1N, 1N의 초산과 0.1N, 1N의 수산화나트륨을 사용하였다.

2.1.2. 합판 제조용 단판

합판 제조용 단판으로 심판은 침엽수재인 라디에타소나무, 표리판은 활엽수재인 Onzabili를 사용하였다. 각 단판의 할렬과 죽은 응이부분은 제외시켰다. 심판의 두께는 2.42mm 였으며 표리판의 두께는 1.42mm였다. 각 단판을 15×15cm로 제재하여 항온건조기에서 105℃, 24시간 건조 후 함수율을 측정하고 결과 라디에타소나무는 9.71%, Onzabili는 8.53% 였다.

2.1.3. 경화제 및 증량제

경화제로 10% 염화암모늄을 사용하였으며 증량제로 소맥분을 사용하였다.

2.1.4. 포름알데히드 방출시험용 시약

포름알데히드 방출 시험용 시약으로 초산암모늄, 빙초산, 아세틸아세톤을 사용하였으며 검량선 조사를 위하여 0.1N 요오드용액, 1N 수산화칼륨, 1N 황산수용액, 0.1N 티오황산나트륨을 사용하였다.

2.1.5. 상업용 접착제

합판제조 공장에서 사용되고 있는 요소-멜라민 수지 접착제를 분양받아 대조시험용으로 사용하였다. 이 접착제는 몰비(F/(M+U))가 1.4였으며 요소와 멜라민의 비는 6:4 였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 접착제 제조

포름알데히드와 요소-멜라민 몰비를 1.0:1, 1.1:1, 1.2:1, 1.4:1로 변화시켰다. 이 몰비를 기준으로 요소와 멜라민의 혼합비를 3가지로 구분하였다. 요소-멜라민과 포름알데히드의 혼합비는 Table 1 에 나타난 바와 같다

Table 1. Molar ratio of F/(M+U) and mixing ratio of urea and melamine for manufacturing adhesive.

Methods	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 (MFUU) **	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 (MFUU) **	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

방법 1의 접착제 제조는 멜라민과 포름알데히드의 pH를 7.5로 고정된 후 85℃ 수조상 반응기 내에서 선반응시켰다. 70분 경과 후 pH를 6.0~6.5로 조절하고 요소를 첨가하였다. 이를 반응시켜 수지 형상이 이루어진 후 수산화나트륨으로 pH 8.0~8.5로 조절하였다. 방법 2와 방법 3의 경우는 방법 1과 동일하게 요소량을 반응시키고, 최종 pH를 조절하기 전에 잔여요소(2차 요소)를 후첨가하여 반응시킨 후 수산화나트륨으로 pH 8.0~8.5로 조절하였다.

2.2.2. 각 접착제의 고형분, 점도, pH 측정

제조된 각각의 접착제와 상업용 접착제를 1.5g 씩 정량하여 105℃ 항온건조기에서 3시간 건조 후 고형분을 측정하였다. 점도측정은 HAAKE VT550(스핀모델 MV B DIN)을 이용하였다. 고형분, 점도, pH는 제조 후 상온에서 24시간 방치 후 측정하였다.

2.2.3. 합판제조

합판제조를 위하여 각 접착제와 증량제, 경화제를 150:50:5로 혼합하였다. 접착제 도포량은 20g/30×30cm²(편면기준)으로 하였으며 도포는 롤러를 이용하였다. 열압 공정은 온도 125℃, 압력 10kgf/cm², 시간 30초/mm로 하였다. 각각의 합판은 3매로 제조하였다.

2.2.4. 접착성 및 포름알데히드 방출량 시험

제조된 합판을 상온에서 24시간 방치 후 KS F 3101에 의거하여 접착성(상대접착력, 준내수 접착력)과 포름알데히드 방출 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 접착제의 고형분, 점도, pH 측정

각 접착제의 고형분, 점도, pH를 측정한 결과는 Table 2와 같다.

고형분은 46.18~56.57%로 나타났으며 pH는 8.2~8.4, 점도는 상업용 접착제를 제외하고 8.40~26.2 mPa·s로 나타났다.

3.2. 접착제의 접착력 및 포름알데히드 방출량 조사

3.2.1. 몰비 1.0의 접착제

몰비 1.0 요소-멜라민 접착제의 접착력 및 포름알데히드 방출량에 대한 결과는 Fig. 1과 같다.

상대접착력은 방법 3, 방법 2, 방법 1 순으로 나타나 멜라민 첨가량이 증가하는 것과 접착력은 상관관계를 보이지 않았으며, 오히려 후첨가 제조방법에 따른 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

준 내수접착력은 방법 2, 방법 3, 방법 1 순으로 나타나, 멜라민의 첨가량에 따라 비례적으로 접착

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

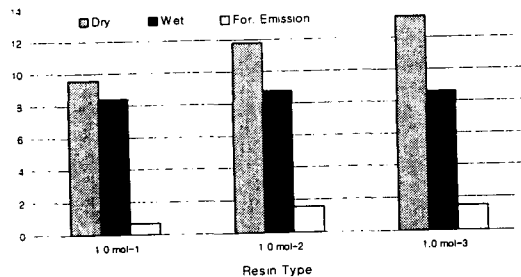
Resin Type	Resin Content (%)	pH	Viscosity (mPa · s)
1.0*	1**	55.13	8.4
	2**	56.57	8.2
	3**	54.98	8.2
1.1*	1**	46.18	8.4
	2**	52.60	8.2
	3**	53.78	8.2
1.2*	1**	56.43	8.3
	2**	53.25	8.2
	3**	52.97	8.3
1.4*	1**	53.19	8.3
	2**	52.20	8.3
	3**	49.13	8.2
Commercial	51.00	8.2	230

* Molar Ratio

** Mixing variation of urea and melamine

력이 증가하지는 않았다. 요소와 멜라민의 혼합비가 1:1 일 때 가장 높은 접착력을 보여 노(1998)가 요소와 멜라민의 양이 1:1 일 때 내수성이 높고 접착력이 우수하다고 한 보고와 동일하게 나타났다. 그러나 전체적인 결과는 KS기준을 상회하고 있다.

포름알데히드 방출량은 방법 1, 방법 3, 방법 2 순으로 적게 나타나 요소의 후첨가 방법보다는 멜라민 첨가에 의한 포름알데히드 방출감소의 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 이는 멜라민의 반응성이 좋기 때문에 나타난 현상이다. 전체적으로 KS 무취합판 기준 내에 포함되는 것으로 나타났다.



Dry : Bonding strength(kgf/cm²) of dry test.

Wet : Bonding strength(kgf/cm²) of wet test after immersing in water for 3hr at 60℃.

For. Emission : Formaldehyde Emission(mg/l)

Fig 1. Bonding strength and formaldehyde emission of plywoods manufactured with urea-melamine adhesives(molar ratio 1.0).

3.2.2. 몰비 1.1의 접착제

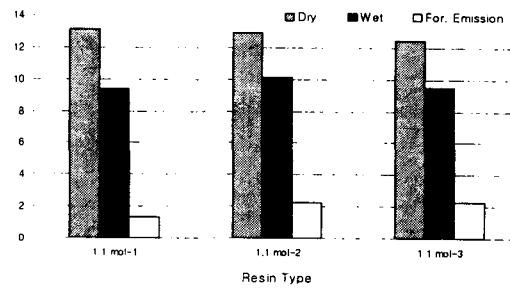
몰비 1.1 접착제의 접착력 및 포름알데히드 방출량에 대한 결과는 Fig. 2와 같다.

상대접착력은 방법 1, 방법 2, 방법 3 순으로 나타나 멜라민 첨가량이 증가할수록 접착력이 증가하여 노(1994)의 자료에서 멜라민의 첨가량에 따라 접착력이 증가한다는 보고와 동일한 결과를 보였다.

준 내수접착력은 방법 2, 방법 3, 방법 1 순으로 나타났다. 이것은 몰비 1.0의 결과와 비슷한 경향이었으며 전반적으로 KS기준을 상회하였다.

포름알데히드 방출량은 방법 1, 방법 2, 방법 3 순으로 나타나 몰비 1.0의 결과와 비슷하게 멜라민 첨가에 의한 포름알데히드 방출감소의 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 전체적으로 KS 무취합판기

준 내에 포함되었다.



Dry : Bonding strength(kgf/cm²) of dry test.

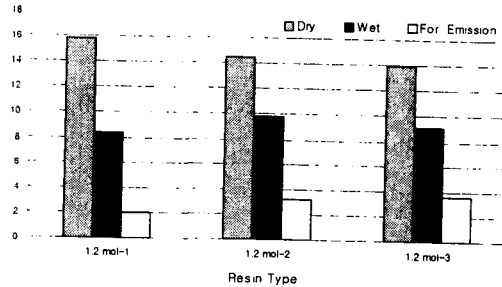
Wet : Bonding strength(kgf/cm²) of wet test after immersing in water for 3hr at 60℃.

For. Emission : Formaldehyde Emission(mg/l)

Fig 2. Estimate of bonding strength and formaldehyde emission of plywoods bonded with urea-melamine adhesive(molar ratio 1.1).

3.2.3. 몰비 1.2의 접착제

몰비 1.2 접착제의 접착력 및 포름알데히드 방출량에 대한 결과는 Fig. 3과 같다.



Dry : Bonding strength(kgf/cm²) of dry test.

Wet : Bonding strength(kgf/cm²) of wet test after immersing in water for 3hr at 60℃.

For. Emission : Formaldehyde Emission(mg/l)

Fig 3. Bonding strength and formaldehyde emission of plywoods manufactured with urea-melamine adhesive(molar ratio 1.2).

상대접착력은 방법 1, 방법 2, 방법 3 순으로 나타났다. 이것은 몰비 1.1과 같이 멜라민 첨가량과 접착력이 비례하는 것으로, 요소의 후첨가 제조방법에 의한 영향보다 멜라민 첨가량에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다.

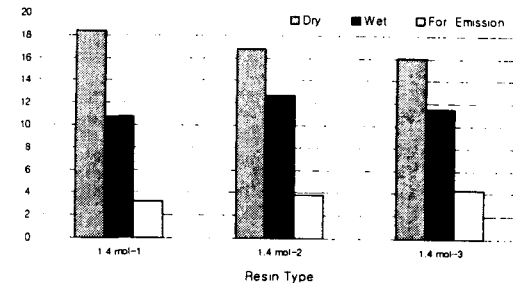
준 내수접착력은 방법 2, 방법 3, 방법 1 순으로 나타났다. 이것은 1.0몰, 1.1몰과 유사한 결과를 보였으며 전체적으로 KS기준을 상회하고 있었다.

포름알데히드 방출량은 방법 1, 방법 2, 방법 3 순으로 나타났으며 몰비 1.0, 1.1과 동일한 결과를 보였다. 전반적으로 KS 무취합판기준 내에 포함되었다.

3.2.4. 몰비 1.4의 접착제

몰비 1.4 접착제의 접착력 및 포름알데히드 방출량에 대한 결과는 Fig. 4와 같다.

상대접착력은 방법 1이 가장 우수하게 나타났으며 방법 2, 방법 3순 이었고 몰비 1.1, 1.2와 동일한 결과를 보여 멜라민의 반응성이 우수한 것으로 나타났다.



Dry : Bonding strength(kgf/cm²) of dry test.

Wet : Bonding strength(kgf/cm²) of wet test after immersing in water for 3hr at 60℃.

For. Emission : Formaldehyde Emission(mg/l)

Fig 4. Estimate of bonding strength and formaldehyde emission of plywoods bonded with urea-melamine adhesives(molar ratio 1.4).

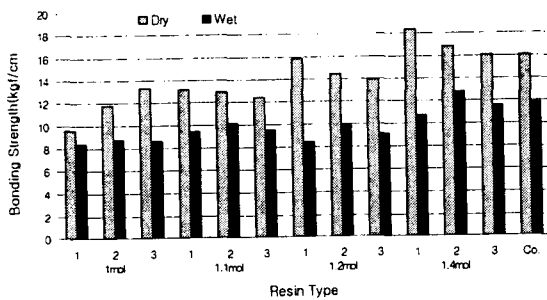
준 내수접착력은 방법 2, 방법 3, 방법 1 순으로 나타났으며, 이러한 결과는 다른 몰비의 준 내수

접착력에서와 같이 동일한 경향을 보였다. 이는 요소와 멜라민 몰비가 동일할 때 가장 우수한 준 내수접착력이 나타난 것으로 노(1994)의 결과와 동일하였다. 전체적으로 접착력은 KS기준을 상회하고 있었다.

포름알데히드 방출량 측정에서는 방법 1로 접착한 합판의 포름알데히드 방출량이 가장 적었으며 방법 2, 방법 3 순으로 나타났다. 이것은 몰비 1.0, 1.1, 1.2와 동일하게 멜라민의 우수한 반응성에 의해 나타난 결과로 보인다. 전체적으로 KS 무취합판 기준 내에 포함되는 것으로 나타났다.

3.3. 실험용 접착제와 상업용 접착제의 접착력 비교

상태접착력에 있어 각 몰비 별 경향은 Fig. 5와 같으며 몰비가 감소할수록 접착력이 감소하는 경향을 보였다. 이와 함께 1.1몰, 1.2몰, 1.4몰에서는 방법 1이 가장 우수한 접착력을 나타내어 노(1994)의 자료와 동일한 결과를 나타냈다. 이것은 멜라민과 포름알데히드간의 반응에 의한 접착의 향상으로 나타난 결과이며 요소의 후첨가 방법보다는 멜라민 첨가에 의한 접착력 향상이 더 큰 것으로 판단된다. 상업용 접착제와 비교했을 때 1.4몰에서 거의 유사한 상태접착력을 보였다.



Dry : Dry test.

Wet : Wet test after immersing in water for 3hr at 60℃.

Co. : Commercial MFU

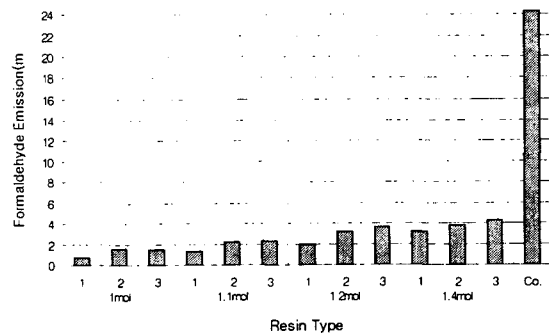
Fig 5. Bonding strength of plywoods bonded with manufactured adhesives.

준 내수접착력에서는 각 몰비 별, 요소와 멜라민의 혼합비에 따른 접착력의 차가 크게 나타나지 않았다. 몰비 별 각 방법에서는 요소와 멜라민의 비가 1:1일(각 방법 2)때 가장 우수하게 나타났으며 이것은 노(1998)의 연구 결과와 동일한 결과로 나타났다. 그리고 방법 1보다 방법 3이 멜라민의 사용량이 적으나 준 내수접착력이 높은 것으로 일관성 있게 나타났다.

이와 함께 상업용 접착제의 내수성과 비교할 경우 1.4몰 이하에서는 준 내수접착력이 다소 떨어지나 전체적으로 상태접착력, 준 내수접착력 모두 기준을 상회하여 이용은 가능하리라 판단된다.

3.4. 실험용 접착제와 상업용 접착제의 포름알데히드 방출량 비교

제조한 각 접착제의 포름알데히드 방출량은 Fig. 6과 같이 나타났다. 전반적으로 무취수준의 결과를 보였으며 몰비가 감소할수록 포름알데히드 방출량이 감소되었다. 이것은 노(1998)와 박등(1998)의 연구결과와 동일한 결과로 나타났다. 요소-멜라민 혼합비에 따른 구분에서는 각 몰비 별 방법 1(MFU)이 가장 포름알데히드 방출량이 적었으며, 방법 2(MFUU)와 방법 3(MFUU)은 후첨가 요소에 의한 유리포름알데히드 포착효과는 적은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 멜라민의 반응성이 높기 때문이며 포름알데히드와 반응하여 포름알데히드 방출량이 감소되는 큰 원인이기 때문으로 판단된다.



Co. : Commercial MFU

Fig 6. Amount of formaldehyde emission of plywoods bonded with manufactured adhesives.

이와 함께 상업용 접착제의 포름알데히드 방출량은 24.30mg/l로 제조한 접착제 보다 5.6~34.2배 높게 나타났다.

4. 결 론

1. 포름알데히드 방출량은 몰비 1.0 방법 1이 가장 낮았으며 상업용 접착제가 제조된 접착제보다 포름알데히드 방출량이 5.6~34.2배 높게 나타났다.
2. 상태접착력은 몰비 1.4 방법1이 가장 우수하게 나타났으며 상업용 접착제와 비교할 때 1.4몰 방법 3이 가장 유사한 접착력을 보였다.
3. 준 내수접착력은 몰비 1.4 방법 2가 가장 우수하게 나타났으며 상업용 접착제와 비교할 때 1.4몰 방법 3이 가장 유사한 접착력을 보였다.

이상의 결과로 보아 1.4몰이 접착력에서는 가장 우수하게 나타났으며 포름알데히드 방출량은 1.0몰이 가장 낮게 나타났다.

5. 참 고 문 헌

1. 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-. Gakkaishi, M. 37(11): 1041~1049.
2. 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-. Gakkaishi, M. 37(11): 1050~1055.
3. 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.

4. Myers, G. E., J. A. Koutsky. 1987. Procedure for measuring formaldehyde liberation from formaldehyde-based resins. Forest Prod. J. 37(9): 56~60.
5. 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.
6. Sundin, E. Birger, B. Mansson, E. Endrody. 1997. Particleboard with different contents of releasable formaldehyde: A comparison of the board properties including results from four different formaldehyde tests. Proceedings 21th International Particleboard/Composite Materials Symposium W.S.U 1987 139~185.
7. Zinn, T. W., D. Cline, W. F. Lehmann. 1990. Long-term study of formaldehyde emission decay from particleboard. Forest Prod. J. 40(6): 15~20.
8. 노정관. 1994. 접착 및 접착제. 임업연구원 자체 자료집 : 23~24.
9. 노정관, 김종인, 강은창. 1998. 국내 유통 목질 접착패널의 포름알데히드 방출량. '98학술발표논문집. 156~161.
10. 노정관, 강은창, 김재경, 김사익, 조종수, 윤승락, 김종인. 1998. 요소·멜라민수지의 합성법과 접착성능. 98추계학술발표논문집, 한국목재공학회 : 131~136.
11. 노정관. 1995. 요소·멜라민수지 접착제의 성능향상. 월간 임업정보 51(7): 38~39.
12. 박 현, 유명삼, 강은창. 1998. F/U 몰비의 변이가 UF Resin과 목질 Composite의 Formaldehyde 방출에 미치는 영향. 한국가구학회지 9: 49~57.
13. 박 현, 유명삼. 1998. F/U몰비와 목질 composite 원재료의 형상이 시간의 경과에 따른 formaldehyde 방출량 및 방출경향에 미치는 영향. 98추계학술발표논문집, 한국목재공학회 : 174~179.