

## 분말상 탄닌수지를 이용한 파티클보드의 제조기술 및 물성개선\*<sup>1</sup>

강석구\*<sup>2†</sup> · 이화형\*<sup>2</sup>

### Improvement of Particleboard Manufacturing Process and its Properties Using Powdered Tannin Adhesives\*<sup>1</sup>

Seog Goo Kang\*<sup>2†</sup> · Hwa Hyung Lee\*<sup>2</sup>

#### 요 약

천연접착제인 분말상 탄닌수지를 사용한 파티클보드의 물리·기계적 성질의 개선을 위하여 분말상 탄닌수지와 액상 탄닌수지를 혼합하여 사용한 결과, 30:70 (분말 : 액상)의 혼합비가 최적조건이었으며 분말상 탄닌 수지의 비율이 높으면 물성이 저하되는 현상을 볼 수 있었으며 또한 포름알데히드 방산량이 E<sub>0</sub> 수준의 고내수성 제품을 제조할 수 있었다. 한편 요소수지 및 멜라민수지와 분말상 탄닌 수지와의 혼합방법은 물리·기계적 성질의 개선에 영향을 주지 못했으며, 유리포름알데히드 방산에 대한 scavenger의 역할만을 하였다.

#### ABSTRACT

This study was carried out to improve the properties of powdered tannin adhesive(PT) by adding liquid tannin resin(LT) to PT in the manufacture of particleboard. Mixing the LT to PT from 50% to 100% by weight did not show any difference in particleboard properties, but the higher the powdered tannin resin ratio, the lower the properties of the board. The proper ratio of PT to LT was 30:70 for the improvement of PT-particleboard, unless LT lower than 70%. Internal bonding strength was in proportional to the amount of LT. Mixing amino adhesives and PT did not show any improvements in mechanical and physical properties of the board but they only acted as scavenger for the free formaldehyde.

Manufacturing particle board with the adhesive of 30:70 (PT:LT) and by using double blender resulted

\*<sup>1</sup> 접수 2003년 7월 24일, 채택 2003년 10월 29일

\*<sup>2</sup> 충남대학교 임산공학과, Department of Forest Products, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea  
† 주저자(corresponding author) : 강석구(e-mail: kseogoo@hotmail.com)

in high-performance products of E<sub>0</sub> level of formaldehyde emission with high water resistance (U type; below 12%, M type; below 25%), as well as saving chip drying energy.

**Keywords:** liquid tannin adhesives, powdered tannin adhesives, particleboard, E<sub>0</sub> level of Formaldehyde emission

## 1. 서 론

탄닌접착제를 목질보드(PB, MDF)의 접착제로써 적용하는 방법은 40~50%의 고고형분 액상 탄닌수지를 파라포름알데히드, 헥사민 또는 UFC 등의 포름알데히드 계통의 경화제와 함께 사용하는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 액상 탄닌수지의 높은 점도로 인한 수지 제조상의 어려움과 매트 함수율이 아미노계 접착제에 비해 비교적 높음에 따른 함수율 관리의 어려움 등으로 인해 아직 실제 현장 적용이 활발하지 못한 실정이다. 그러나 탄닌수지가 보유하고 있는 고내수성 및 저포름알데히드계 접착제로서의 장점과 비석유계 천연접착제로써의 특성으로 지속적인 연구 및 현장적용이 진행되고 있다.

일반적으로 분말상 수지와 액상 수지와의 혼합사용은 페놀수지의 경우, OSB의 제조 시 사용한 연구결과가 있지만, 일반적으로 분말상 페놀과 액상 페놀의 혼합수지 사용시, 경화속도가 서로 다르기 때문에 현장적용에는 어려움이 있다고 보고되었다(3,11). 이러한 분말상 수지와 액상 수지의 이용은 주로 PB제조에서 고형분의 함량이 부족할 경우, double blender를 이용하여 증층에 분말상 수지를 별도로 도포하고 있다(1,11). 또한, 요소수지의 경우에는 분말과 액상수지의 경화속도가 동일하나, 페놀수지의 경우에는 분말상 수지가 액상수지보다 경화속도가 느리기 때문에 경화시간 조절에 대한 연구가 필요하다고 하였으며, 페놀수지와 요소수지는 액상이든 분말이든 혼용사용은 경화 메카니즘의 문제로 인해 실제적으로 혼합 사용하지 않는다고 하였다(10).

기타 혼합수지 혼합이용에 관한 연구는 탄닌수지와 MDI 또는 요소수지와 탄닌수지, 요소수지와 MDI 등 많은 연구결과가 발표되었으나, 기본적으로 경화 메카니즘의 문제로 인해 실제적으로 혼합수지 사용은 적극적으로 이루어지지 못하고 있다. 요소수지의 포

름알데히드의 감소를 위한 非포르말린계 수지와와의 혼합이용 방법 중에서 가장 관심을 끄는 방법은 탄닌과 요소수지의 혼합이다(2,4,5,6).

Roffael 등은 Tannin 추출물-요소혼합 수지가 scavengers로서 방산 감소효과가 나타나나, 그 반응 정도는 약한 scavengers로써 작용하여 짧은 시간동안 감소효과가 유지되며 탄닌 첨가량에 비례한다고 보고한 바 있다(1976). 또한, Sorfa는 Phenol-Resorcinol 수지와 저분자량의 멜라민수지를 탄닌수지의 cross-linker로써의 사용에 대해 연구하였고, 이외에도 헥사민, PEG, 혈액 알부민등을 cross-linker로 사용하는 것에 대해서 연구 발표하였다. 이러한 cross linker는 주로 약 알카리 조건 하에서 경화제인 파라포름알데히드와 함께 사용되어진다. 그러나, 산성조건에 사용하기 위해서는 cross linker로써 zinc acetate, acetic acid, 경화제로써 파라포름알데히드, 증량제로써 호도껍질분말 등의 방법을 추천하였다.

Pizzi는 wattle tannin과 요소수지의 혼합형 formula인 WUF 수지의 사용에 대해서 연구하였다. 또한 그는 탄닌분말과 페놀분말의 혼합분말로 수지를 제조하기에는 용해속도가 상호간에 다르기 때문에 혼합분말을 이용한 수지제조는 어렵다고 하였다(8,10).

또한, Dix & Marutzky는 Tannin과 MDI 혼합 접착제에 관한 연구논문을 발표하였다. 이 논문에서 파티클 보드와 합판에 있어서 Diisocyanate와의 혼합접착제가 수분저항성 및 접착강도를 증대시킨다고 보고하였다.

Pizzi(1981)는 MDI와 Polyphenol 물질인 Tannin과의 혼합접착제에 관해 연구하였다. Pizzi는 여기에서 탄닌과 MDI 혼합접착제가 페놀수지와 혼합한 접착제보다 가격이 싼 Resorcinolic material이라는 점과 페놀수지와 MDI의 열압시간(190℃, 7 sec/mm)을 갖는다고 설명하며 좋은 접착제 개발에 대한 가능성을 제시하였다(9).

Table 1. The schedule of experiment according to mixing ratio between tannin powder and liquid resin

Adding ratio (PT:LT)	Adding Water	Tannin		chip	formaline	Hexamine	NaOH	Wax
		powder	liquid					
100% powder	122	122	0					
10:90	110	110	24					
30:70	85	85	74					
50:50	61	61	122	781	73	24.4	6.1	14
70:30	37	37	170					
90:10	12	12	220					
100% Liquid	0	0	244					
cf)	To control MC at 14%	Variable factor		Target Density:0.75	6%	5%	5%	5%

위에서 살펴 본 바와 같이 많은 연구자들의 혼합수지사용에 대한 노력을 볼 수 있었으나, MDI를 제외하고는 좋은 결과를 얻지는 못하였다. 이에 본 연구에서는 액상 탄닌수지와 분말상 수지의 혼합비율에 따른 물리·기계적 특성을 고찰하고, 비교군으로 아미노계 수지와와의 혼합가능성을 검토하였다. 이러한 추가적인 물성개선 노력을 통해 분말상 탄닌수지의 현장적용에 대한 적용 가능성을 높이고자 한다.

## 2. 공시재료 및 실험방법

### 2.1. 공 시 재 료

#### 2.1.1. 공시목질재료

사용된 공시 목질재료는 인천 소재의 D사로부터 분양 받은 파티클보드 중층(core)용 칩으로써, 보드 제조 전에 2% 이하로 함수율을 조정된 후 보드를 제조하였다.

#### 2.1.2. 접 착 제

사용된 접착제는 남아프리카 공화국으로부터 수입 한 목재접착제용 pH 5.5, 함수율 2%의 Fortified wattle tannin powder와 탄닌 분말을 고형분 50%로 상온수에 혼합하여 교반기를 사용하여 제조한 액상 수지를 사용하였다. 이때 사용된 액상수지의 점도는 약 6,000 cps이었으며, pH는 약 6.5로 조정되어 사용

되었다. PB 제조 시 적용된 합지율은 분말상 및 액상 수지 모두 동일하게 파티클 전건 중량기준 16%였으며, 합지율에 따른 물성실험의 경우에는 12, 14, 16, 18, 20%로 구분하여 실험하였다.

또한 혼합수지로 사용된 요소수지와 멜라민수지 또한 인천 소재의 D사로부터 분양받은 고형분 52%의 요소수지 및 60%의 멜라민수지를 사용하였으며, 합지율은 전건 파티클 중량대비 12%를 사용하였다.

#### 2.1.3. 첨가제 및 내수제

탄닌보드 제조에 사용된 접착제의 경화제로써 본 연구에서는 헥사민과 38.5% 공업용 포름알데히드 수용액을 사용하였으며, 염화암모늄을 요소수지 및 멜라민수지의 경화제로 5% 사용하였다. 기타 첨가제로서 NaOH가 사용되었고, 내수제로써는 PWE (Paraffin wax emulsion)이 사용되었으며, 수지고형분 대비 0.5%를 첨가하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 혼합수지의 제조

탄닌 분말수지와 액상수지의 함수율, 합지율, 첨가제의 첨가비율 등의 최적 조건을 실험을 통해 비교 분석한 후 탄닌 액상 및 분말 수지 그리고 기타 수지(요소 및 멜라민 수지)와의 혼합수지 사용을 검토하기 위하여 Table 1, 2와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.

Table 2. The schedule of experiment according to mixing ratio between tannin powder and the other amino resin

Adding ratio	Adding water	Tannin		Chip	Formaline	Hexamine	NaOH	Wax	hardner
		Powder	Urea, Melamine						
100% Tannin powder	122	122	-		73	24.4	6.1		-
10:90	114	110	20	781	6.7	22.8	5.5	14	0.96
90:10	48	12	183		0.7	2.4	0.6		8.8
100% Urea	41	-	203		-	-	-		9.7

### 2.2.2 보드제조

보드제조는 실험실 교반기를 이용한 혼합방식의 도포방법을 이용하였으며, 보드의 제조를 위해 실험실용 press를 이용하였다. 보드의 제조 시 열압시간 및 온도는 각각  $180 \pm 5^\circ\text{C}$ , 탄닌의 경우 15 sec/mm, 요소멜라민 공축합수지의 경우 8.4 sec/mm의 조건으로 열압하였으며, 압력의 조정은 15 mm thickness bar를 이용하였다. 또한 칩과 조합된 접착제의 고른 혼합을 위하여 60초 동안 교반기를 이용하였으며, 접착제의 도포 후 퇴적시간은 30초를 기준하였다. 보드는  $300 \times 300 \times 15$  mm (L×W×T) 크기의 보드를 3반복 제조하였다.

### 2.2.3. 물성 시험 및 통계분석

실험 제조된 보드는 72시간 이상 항온 항습조건 ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ , RH 65%)에서 조습한 다음 물성시험편을 채취하였다. 시험항목별로 시험편을 채취하여 측정하였고, 그룹간의 유의성 검정의 필요가 있는 데이터는 완전임의 배치법으로 유의성을 검증하고, Duncan의 다중검정을 실시하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

일반적으로 분말상 탄닌수지는 에너지 절감효과 및 수지제조 불필요성 등 많은 장점을 갖고 있으나, 아직 물성에 대해서 액상 탄닌수지의 물성에 상응하는 수준까지는 이르지 못하고 있다. 이를 보완하기 위한 방법으로 크게 2가지로 구분하여 물성 보완에 대한 사항을 도모하고자 한다.

첫번째로는 액상 탄닌수지와 분말상 탄닌수지의 비율별로 혼합하여 적정 비율로 사용하는 방법과 두 번째로는, 요소수지 또는 멜라민수지와 혼합방법에 의한 실험결과는 다음과 같다.

### 3.1. 액상 탄닌수지와 분말상 탄닌 수지의 혼합처리

분말상 탄닌수지와 액상 탄닌수지의 비율을 100:0, 90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90, 0:100%로 각각 혼합사용한 보드의 물성을 비교하였다. 또한 함수율 14%, 고휘분함량 16%, 포르말린 6%, 핵사민 5%, NaOH 5% 등을 첨가하는 조건으로 실험하였다.

#### 3.1.1. 강도적 특성

액상 탄닌수지와 분말상 탄닌수지의 혼합비율에 따른 물리 기계적 특성 중 휨강도의 경우에는 혼합비율 50:50으로부터 100% 액상 탄닌수지로 제조한 보드는 전반적으로 물성변화는 작았으나, 분말상 탄닌수지의 비율이 높을수록 물성이 저하되는 현상을 볼 수 있었다. 그리고 박리강도의 경우는 액상 탄닌수지의 비율에 정비례하여 물성의 증가를 나타내었다. 이러한 현상은 M형 실험( $70^\circ\text{C}$ , 2시간 운수실험)에서 더욱 더 확연히 볼 수 있는 경향으로써 상태실험에서의 박리강도의 완만한 감소가 M형 실험에서는 급격한 감소로 나타났다. 사실상, 액상 탄닌수지 100%를 사용하는 것이 가장 좋은 물성을 나타내는 것을 알 수 있었으나, 에너지 절감효과 및 수지제조 부담에 대한 부분을 감안하고, 상태 휨강도 및 박리강도의 경우 50:50

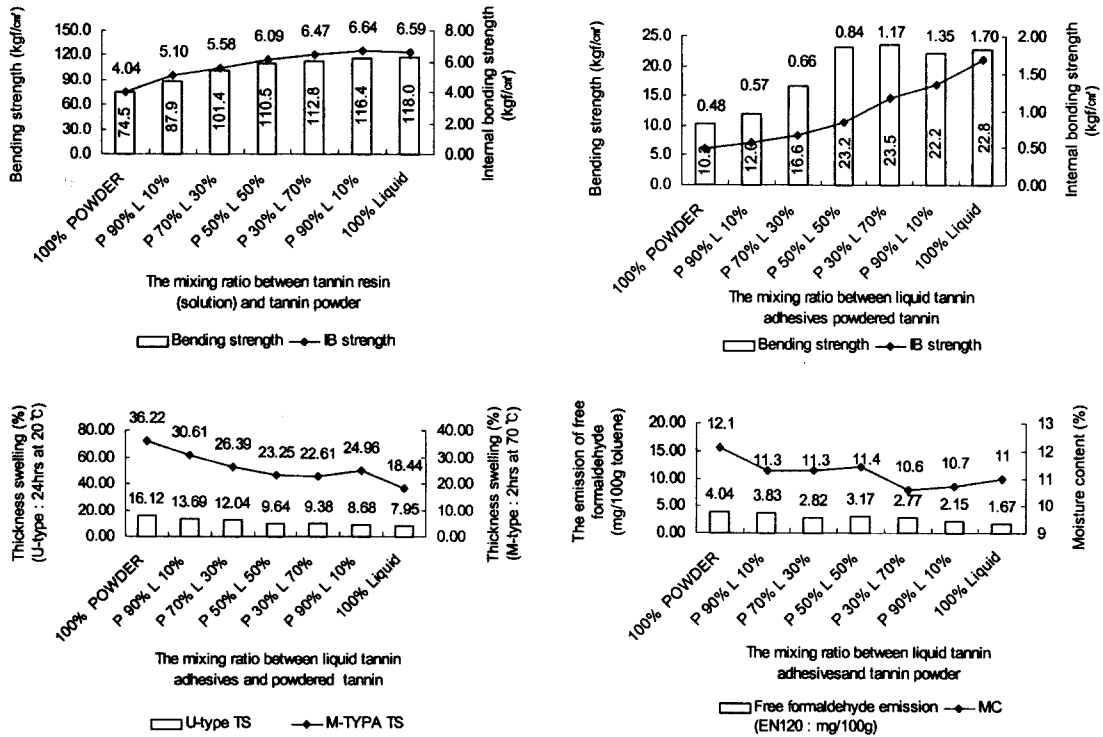


Fig. 1. The mechanical and physical properties according to mixing ratio between liquid tannin resin and powdered tannin.

(분말):(액상)과, 70:30 (분말):(액상)의 비율과의 비교분석을 해보면, 휨강도의 경우 최대 약 6% 정도, 박리강도의 경우 7.6% 정도의 물성 저하를 나타냈다.

이는 수지사용에 있어 중요한 원가 및 사용의 편리성을 고려하면 충분히 고려할 수 있을것으로 판단된다. 또한 습윤 휨강도 실험의 결과에서도 보는 바와 같이 오히려 액상 100% 보다도 우수한 물성이 50:50의 비율에서 나타나고 있다. 그러나, 습윤 박리강도 실험에서는 전체적으로 강도가 낮지만, 30:70의 비율에서 액상 100%와 유사한 수치를 나타내고 있다.

### 3.1.2. 두께팽윤율

M형실험(70°C, 2시간 온수실험)에서의 두께팽윤율은 비교적 완만한 커브를 그리며 감소치를 나타냈고, 품질기준인 25% 이하의 물성은 50:50 (분말):(액상)

의 비율이상에서 나타났으며, U형(25°C, 24시간 상온수실험) 실험의 결과에서도 경향은 동일하게 나타났으나, 50:50부터 분말상 탄닌수지의 비율이 높아질수록 치수안정성이 떨어졌다.

### 3.1.3. 포름알데히드 방산량

포름알데히드 방산량의 경우도 전체적으로 액상 탄닌 수지 100% 사용에 비해 점차높은 방산량을 나타냈다. 이러한 경향은 전체적으로 분말상 탄닌수지가 목재 칩과 포름알데히드와의 결합이 안정되어 있지 않기 때문에 일정수준까지의 물성은 기대할 수 있지만, 액상 탄닌 수지에 비해서 포름알데히드 방산량이 높게 나타나는 낮은 물성을 나타내는 것으로 판단된다. 그러나 전체적으로 KS E<sub>0</sub>기준(0.5 mg/l)에 적합하였다.

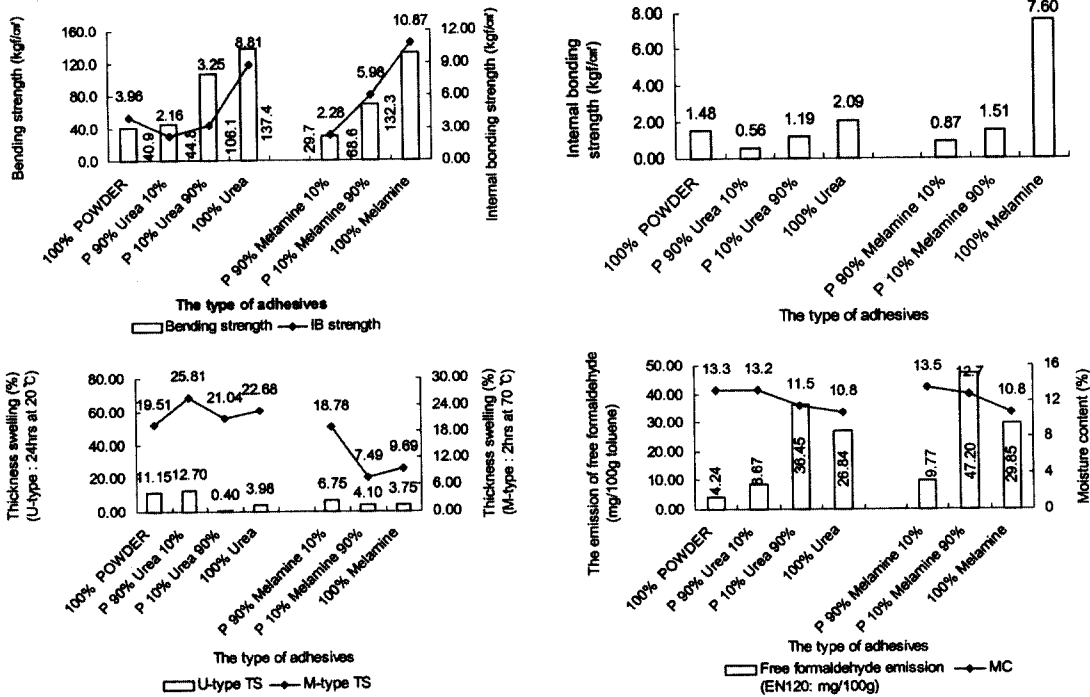


Fig. 2. The mechanical and physical properties according to mixing ratio between the other resin and powdered tannin.

### 3.2. 탄닌수지와 요소수지 및 멜라민수지의 혼합처리

#### 3.2.1. 강도적 특성

요소수지와 멜라민수지 등 아미노계수지와 탄닌수지의 혼합이용 효과를 검토하였다. 요소수지 및 멜라민 수지의 경화제로는 염화암모늄을 사용하였으며, 이때 처리량은 수지전건 중량에 대해 5%로 처리하였다.

그림에서 보는 바와 같이 요소수지 및 멜라민수지 모두 30:70, 50:50, 70:30의 비율에서는 경화제가 NaOH에 의해 사전에 중화되는 영향으로 인해 중층부터 접착이 되지않는 현상이 발생하여 같이 비교할 수 없었다. 또한 전반적으로 멜라민 수지 및 요소수지를 분말상 탄닌수지와 혼합한 수지의 경우 요소수지 및 멜라민 단독 수지를 사용한 것보다 현저하게 낮은 결과를 나타내었다. 그 중 요소수지 90% : 분말상 탄

닌 수지 10%로 제조한 보드의 휨강도는 비교적 우수 하였으나, 박리강도의 경우에는 현저히 낮은 결과를 나타내었고, 습윤 박리강도의 경우에도 마찬가지로 물성개선의 효과는 기대할 수 없었다.

#### 3.2.2. 두께팽윤율

Fig. 2에서 보는 바와 같이 요소수지와 멜라민 수지와의 혼합 또는 멜라민 수지와의 혼합처리 결과는 분말상 탄닌 수지를 10% 첨가하였을 때 요소수지/멜라민 수지 단일 수지를 사용한 보드와 거의 유사한 수준의 내수성을 나타냈다. 그러나 M형 실험의 경우에는 10% 분말상 탄닌수지를 투입하였을 때 단일수지를 사용한 것에 상응하는 물성을 나타내었다.

#### 3.2.3. 포름알데히드 방산량

분말상 탄닌수지의 비율이 90%일 경우에는 탄닌분

자와 경화제인 포르말데히드와의 반응에 의해 유리포르말데히드 방산량은 높지만  $E_1(1.5\text{mg}/\ell)$  수준의 결과를 나타냈으나, 분말상 탄닌수지의 비율이 10%일 경우에는 경화제는 투입되었으나 반응되지 않은 유리포르말데히드의 존재로 인해 단독처리보다도 높은 방산량을 나타내었다.

#### 4. 결 론

실험 결과를 토대로 얻어진 분말상 탄닌수지의 물리기계적 물성의 보안을 위하여 액상 탄닌수지와 혼합수지를 사용하여 물성 개선효과를 검토한 결과는 다음과 같다.

액상 탄닌수지와 분말상 탄닌수지의 혼합수지를 이용한 파티클보드의 강도적 특성은 혼합비율 50:50부터 100% 액상수지 사용보드는 전반적으로 큰 물성의 차이는 나타나지 않았으나, 분말상 탄닌수지의 비율이 높으면 물성이 저하되는 현상을 볼 수 있었다. 또한 박리강도의 경우에도 액상수지의 비율에 정비례하여 물성의 증가를 나타내었다. M형 습윤 휨강도는 상태 휨강도와 일치하는 결과를 나타냈으나, 70°C, 2시간 온수실험 박리강도는 30(분말상수지) : 70(액상수지) 이하에서는 현저히 저하된 물성을 나타냈다. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때, 모든 강도적 특성을 보완하기 위해서는 최소 30(분말상수지) : 70(액상수지) 이상의 혼합비율이 최적의 조건이라는 것을 알 수 있었다.

25°C, 24시간 상온수 침지실험에서의 두께팽윤율은 비교적 완만한 곡선을 그리며 감소치를 나타냈고, 품질기준인 12%이하의 물성은 50(분말상수지) : 50(액상수지)의 비율 이상에서 나타났으며, M형 실험의 결과에서도 경향은 동일하게 나타났으나, 70:30부터 분말상 탄닌수지의 비율이 높아질수록 나쁜 물성치를 나타냈다. 포르말데히드 방산량측정 결과는 전체적으로  $E_0$ 기준을 통과하였고, 분말수지가 전체적으로 액상수지 100% 사용에 비해 높은 방산량을 나타냈다.

기타 요소수지 및 펠라민 수지와 혼합처리 결과에서는 대체로 아미노계수지와 분말상 탄닌수지와

혼합 처리가 파티클보드의 물리·기계적 성질 개선에 영향을 주지 못했으며, 유리포르말데히드 방산량에 대해서 scvenger의 역할만을 한 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. Coppens, H. A., M. A. E. Santana, and F. J. Pastore. Tannin formaldehyde adhesive for exterior-grade plywood and particleboard. *For. Prod. J.* 304(4): 38~42 (1980).
2. Gornik, D., R. W. Hemingway, and V. Tisler. Tannin-based cold-setting adhesives for face lamination of wood. In: *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 58, Issue 1/2 pp. 23~30. (2000).
3. Hemingway, R. W. & G. W. McGRAY. Southern pine bark - a review of past and current approaches to resin formulation problems. Reprints from: Complete tree utilization of Southern pine, *For. Prod. Res. Sol.*, Madison, Wisconsin, p. 443~457 (1978).
4. Hemingway, R. W. and R. E. Kreibich. Condensed tannin-resorcinol adducts and their use in wood-laminating adhesive an exploratory study. *Journal of applied science: Applied polymer symposium* 40: 79~90 (1984).
5. Hemingway, R. W. and R. E. Kreibich. Condensed tannin-resorcinol adducts and their use in wood-laminating adhesives: an exploratory study. *Journal of applied polymer science. Applied polymer symposium* 40. p. 79~90 (1984).
6. Kreibich, R. E. and R. W. Hemingway. Formulation of tannin-based adhesives of the "honeymoon" type for end jointing wood at extreme ranges of moisture content. In: Christiansen, Alfred W.; Conner, Anthony H, eds. *Wood Adhesives 1995, Proceedings of a symposium sponsored by USDA Forest Service, Forest Products laboratory and The Forest Products Society.* 1995 June 29-30. Portland, OR. Madison, WI: Forest Products Society, pp. 134-142. *Proceedings No.* 7296 (1995).
7. Marutzky, R. and B. Dix. Formaldehyde release of tannin-bonded particleboards. *Journal of applied polymer science. Applied polymer symposium* 40. p. 49~57 (1984).

8. Pizzi, A. Wattle-base adhesives for exterior grade particleboards. Forest prod. J. 28(12), p. 42~47 (1978).
9. Pizzi, A, Phenolic and tannin-based adhesive resins by reactions of coordinated metal ligands II. Tannin adhesive preparation, characteristics and application. Journal of applied polymer science. 24, p. 1257~1268 (1979).
10. Pizzi, A. 1977. Hot-setting tannin-urea-formaldehyde exterior wood adhesive. Adhesives Age 20(12): 27~29 (1994).
11. Pizzi, A. Wattle-base adhesives for exterior grade particleboard. For. Prod. J. 28(12): 42~47 (1978).