

어교(魚膠)의 접착특성*1

이영규*2 · 황현득*3 · 김현중*3†

The Adhesion Property of Fish Glue*1

Young-Kyu Lee*2 · Hyeon-Deuk Hwang*3 · Hyun-Joong Kim*3†

요 약

물고기의 공기 주머니인 부레를 말려 두었다가 물에 넣어 끓여서 만든 어교는 전통적인 방법으로 사용되고 있다. 어교의 경화시간에 따른 접착력과 접착력을 향상시키기 위한 방법으로 최적의 개방되적시간을 조사하여 어교의 접착특성을 연구하였다.

TGA, DSC, FT-IR을 이용하여 경화 전과 후의 휘발성 물질(수분)의 변화량에 따른 어교의 경화특성과 어교의 반응성을 측정하였으며 자작나무 시편을 이용한 lap shear strength를 측정하여 경화시간과 개방되적시간에 따른 접착특성을 평가 하였다.

본 실험 결과 어교는 경화온도 $22 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 $43 \pm 2\%$ 에서 경화시간에 따른 접착력은 48시간에서 최대 강도를 나타냈으며 개방되적시간과 경화시간에 따른 접착력은 개방되적시간을 15분을 유지하고 6시간의 경화시간을 유지할 때 가장 높은 접착력을 나타냈다.

ABSTRACT

The present study aims to optimise the process parameters of fish glue and adhesion property through room temperature in terms of curing time and opened assembly time for attaining best adhesion strength to wood (Yellow birch, *B. alleghaniensis*). The uncured and cured fish glue have been characterised by TGA, DSC, FT-IR.

It is observed that with increasing curing time up to 48 H, tensile lap shear strength of adhesive joint of fish glue to wood increases and decreases after 48 H. At 15 min. opened assembly time, lap shear

* 1 접수 2004년 6월 18일, 채택 2004년 8월 12일

* 2 서울대학교 농업과학공동기기센터 National Instrumentation Center for Environmental Management Seoul National University

* 3 서울대학교 임산공학과 Laboratory of Adhesion & Bio-composites, Department of Forest Product, Seoul National University

† 주저자(corresponding author) : 김현중(e-mail: hjokim@snu.ac.kr)

strength increases up to 4833 kgf/cm² and decreases after 15 min.

Keywords: fish glue, lap shear strength, opened assembly time

1. 서 론

최근 새롭게 떠오른 문화 코드 웰빙(Well-Being) 열풍은 '빠름'과 '성장'만이 미덕으로 여겨지던 시대를 거친 우리에게 필요한 것은 가장 기초적인 '건강, 휴식, 자연, 행복'이라는 것을 인식하는 사람들이 많아지는 데서 그 원인을 찾을 수 있다. 이와 같은 시대적 흐름에 따라 최근 국내에서는 언론보도를 통하여 각종 건축자재와 다양한 생활용품에서 발생하는 휘발성유기화합물이 인체에 매우 유해하며 거주자의 쾌적성과 건강에 심각한 영향을 주고 있다는 사실이 알려졌으며 이에 따라 실내공기질(Indoor Air Quality)에 대한 인식이 크게 증가하고 있다.

실내 건축자재로 사용되는 목질복합재료로는 합판, MDF, OSB, 파티클보드 및 집성재 등이 있으며 이들 목질복합재료 제조에는 반드시 접착제가 사용되고 있고 주로 사용되는 접착제는 포름알데히드계 접착제이다. 목질 복합재료 제조 과정 중 포름알데히드는 목질 원료와 접착제의 혼합과정부터 시작하여 열압공정을 거쳐 최종생산품에서 방산이 일어나는데, 이때 방산되는 포름알데히드는 접착제 제조 시 요소와 반응하지 않고 유리 상태로 남아있던 유리 포름알데히드와 사용중인 제품에서도 경화된 접착층에서 메틸렌 결합의 산 가수분해에 의한 잠재 포름알데히드가 서서히 방산된다(이 등 2003). 이런 포름알데히드 방산문제는 최근 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 실내외의 주요 원인물질로서 보고 되고 있다.

이와 같은 문제점을 개선하기 위한 방법 중 하나로서 천연접착제 및 천연도료 등 환경친화적인 제품에 대한 관심이 커지고 있으며 건강자재 및 건강주택이란 용어도 사용되고 있다.

물고기 부레가 주원료인 어교(부레풀)는 물고기의 공기 주머니인 부레를 말려 두었다가 물에 넣어 끓여서 만든 우리나라 전통적인 접착제로서 상온경화형의 장점에 수용성으로 표면으로 나온 접착제를 씻어낼

수도 있으므로 작업성이 우수하다. 예로부터 어교는 접착력과 탄력이 좋다고 알려져 어교가 일반화되기 전까지 가장 많이 사용된 접착제이다. 현재는 대나무를 이용해 만든 공예품인 죽기공방과 국궁제작 및 예불벽화(후불벽화)작업에 사용되고 있으나 과학적이고 체계적인 방법으로 접착특성을 연구한 결과는 없다.

따라서 본 연구에서는 전통적으로 사용되고 있는 천연접착제인 어교의 경화시간에 따른 접착력과 접착력을 향상시키기 위한 방법으로 최적의 개방퇴적시간을 연구하여 어교의 접착특성을 규명하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

민어의 부레를 사용하여 정제과정을 거쳐 제조한 어교는 국내 A기업에서 분양 받았다.

접착시험편으로는 자작나무(*Yellow birch, B. al-leghaniensis*)를 사용했으며 목리가 비교적 균일하게 분포되어 있는 정목 시험편을 사용하였다. 또한 시험편 모두 2.5×10×0.5 cm 크기로 시험편을 제작하여 표면 샌딩 실시하고 20±2°C, 상대습도 50±4%에서 2주 동안 conditioning을 실시 한 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 시간에 따른 수지의 중량 감소를 측정 (휘발특성 측정)

상온경화형 접착제이므로 온도 22±1°C, 상대습도 43±2%에서 시간에 따른 수지의 중량 감소율(휘발량)을 측정하여 경화시간을 예측하고 또한 접착력 향상을 위한 최적의 개방퇴적시간을 예측하였다.

표면샌딩을 실시한 자작나무시험편 위에 접착제 도포 면적을 접착력 시험편 면적의 5배인 12.5×6.25 cm

Fig. 1. Schematic diagram of the dimensions of the fish glue for single lap shear tensile test.

로 설정하고, 또한 접착제의 양도 접착력 시험 시의 5배인 0.4 g을 사용하였다.

접착제를 도포한 시편을 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 상대습도 $43 \pm 2\%$ 에서 대기 중에 노출되는 동안에 휘발성분의 감소에 따른 접착제의 중량감소율을 측정하였다.

2.2.2. 열중량감소율 측정(총휘발성분량 측정)

상온에서 접착제의 중량감소율 측정 시 접착제가 경화가 일어나면 표면에 경화막이 형성되어 완전한 휘발성 물질의 함량을 측정하기 곤란하다. 그러므로 상온에서 800°C 까지 질소상태에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 약 5 mg의 경화 전 액상 샘플과 24시간 동안 경화시킨 필름형태 샘플의 열중량감소율을 TGA (Thermogravimetric Analysis, Rheometric Scientific, TGA-1000, 서울대학교 NICEM)를 이용하여 측정하였으며, 경화 전 샘플과 24시간 경화 후 샘플에 포함되어 있는 휘발성 물질의 총량과 경화 후의 열분해되는 과정을 측정하였다.

2.2.3. 경화반응성 분석

경화의 반응성을 분석하기 위하여 DSC (Differential Scanning Calorimetry, TA Instrument, Q-1000, 서울대학교 NICEM) 장비를 이용하여 상온에

Fig. 2. Single lap shear strength depended on opened assembly time.

서 250°C 까지 질소분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 경화온도와 경화속도를 측정하였다.

2.2.4. FT-IR 측정

어교는 다량의 휘발성 물질을 포함하고 있으므로 경화 전과 경화 후의 변화를 확인하기 위하여 경화 전의 상태와 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 경화시킨 샘플을 FT-IR (Nicolet Magma 550, Midac, 서울대학교 NICEM)을 이용하여 측정하였다.

2.2.5. 경화시간에 따른 접착력 평가

경화시간에 따른 최대 강도를 측정하기 위하여 lap shear test를 실시하였다. 자작나무시편을 이용하여 2.5×1.25 cm 면적에 0.08 g의 접착제를 단면 도포하여 1분 동안 개방퇴적시간을 유지한 후에 시편을 부착시켰다(Fig. 1).

균일한 접착층을 유도하기 위하여 $133 \mu\text{m}$ 두께의 polyimide film을 사용하여 접착제의 접착력을 평가하였으며 철클립을 이용하여 시험편 부착을 유지하였다(Fig. 1).

$22 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 $43 \pm 2\%$ 조건에서 각각 3, 6, 12, 24, 48, 72시간 동안 경화를 시킨 후 만능강도 시험기(UTM, Zwick 서울대학교 NICEM)를 사용하여 2 mm/min의 속도로 lap shear test를 실시하였다 (ASTM D-1002). 샘플의 반복수는 8회였다.

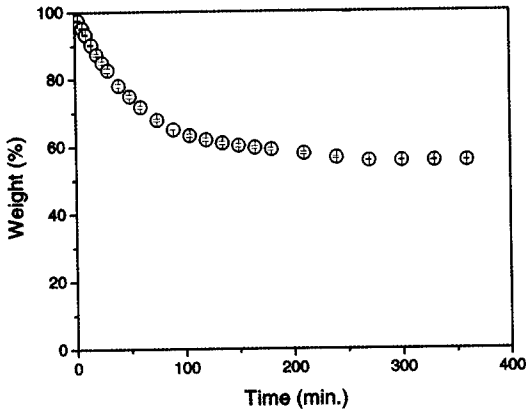


Fig. 3. Volatile content of fish glue for depended on time.

2.2.6. 개방퇴적시간에 따른 접착력 평가

어교는 정제과정을 거치면서 다량의 휘발성분을 포함하고 있기 때문에 개방퇴적시간을 활용하여 접착시편을 부착하기 전에 휘발성분을 증발시켜 접착제의 초기 경화를 유도하여 경화시간을 줄이며 이에 따른 접착력을 측정 하였다.

휘발특성 측정 결과를 참고하여 개방퇴적시간을 Fig. 2와 같은 방법으로 5, 15, 30분 동안 유지하였으며 경화시간에 따른 접착력 평가결과를 토대로 가장 낮은 접착력을 나타냈던 3시간, 급격한 증가를 나타낸 6시간, 최대 접착력을 나타낸 48시간을 선택하여 동일한 경화 조건에서 경화시킨 후에 lap shear test 를 동일한 조건에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경화조건에서 접착제의 중량 감소율 측정(휘발특성 측정)

접착제 도포 후 각각의 중량감소율은 15분에 9.7%, 30분에 17.3%, 60분에 28.4%, 120분에 30.1%의 중량감소가 발생하였다. Fig. 3은 접착제 도포 후 6시간 까지 접착제의 중량감소율을 측정한 결과이다. 약 100분 정도까지 약 37.84%의 급격한 감소가 나타났

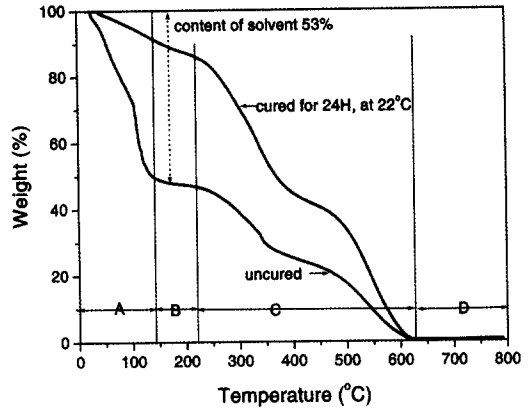


Fig. 4. Thermogravimetric analysis curves for fish glue.

으며 이후에는 상대적으로 완만한 감소율을 나타냈다. 이처럼 어교는 휘발성분이 휘발되면서 경화가 일어나는 상온경화형 접착제의 전형적인 특징을 잘 나타내고 있음을 확인할 수 있었으며 이 결과를 토대로 하여 접착제의 중량감소율에 따라 4%, 9.7%, 17.3%의 중량감소율을 나타낸 5, 15, 30분의 개방퇴적시간을 설정하였다.

3.2. 열중량감소율 측정

Fig. 4에는 경화전의 접착제와 24시간 경화 후의 접착제의 열중량감소율을 나타냈다. 온도증가에 따른 열중량감소율은 A, B, C, D로 구분할 수 있다. 미경화된 샘플의 경우 A 구간은 상온에서부터 150°C까지 범위로 휘발성물질이 증발하면서 급격한 열중량감소율이 나타나고 있다. 이때 나타나는 열중량감소는 어교의 경화과정을 나타내고 있다. B 구간은 상대적으로 일정한 구간이 나타난다. 경화가 완료되어 더 이상의 휘발성 물질의 감소가 없는 상태로 경화 후 열적인 안정성을 나타내는 구간으로 220°C 까지 범위에 해당한다. C 구간은 온도의 상승에 따라 어교의 열분해가 일어나는 구간이며 D 구간은 미세한 회분이 남아 있는 구간이다.

한편 24시간 동안 경화시킨 샘플의 경우는 A와 B의 구간에 걸쳐 상대적으로 완만한 열중량감소율을 나타

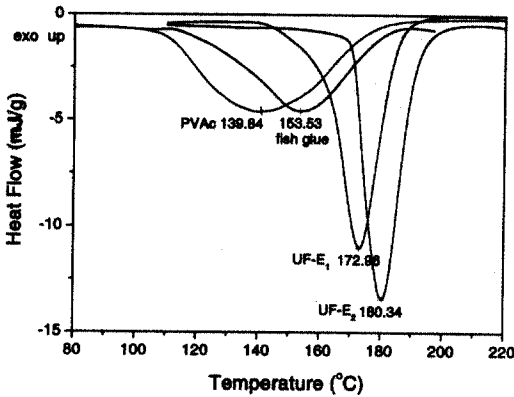


Fig. 5. Comparison of curing temperature peak by heat flow.

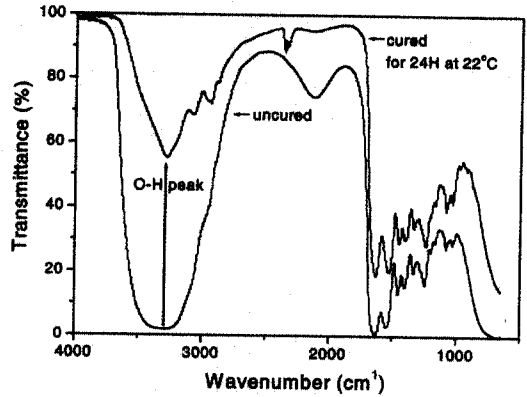


Fig. 6. FT-IR spectra of fish glue.

내고 있다. A 구간은 24시간 경화 후 필름형태로 유지되어 있는 샘플에 남아 있는 휘발성분이 증발하는 구간이며 B 구간이 미경화 샘플과 달리 감소하는 경향을 나타내는 이유는 미경화 액상샘플은 온도의 상승에 따라서 상대적으로 균일 경화와 접착층을 형성하여 경화가 완료된 후 열적인 안정성을 확보했지만 상온에서 24시간 경화시킨 필름상의 샘플은 경화시 표면과 내층에 균일한 경화가 이루어지지 않아서 24시간의 경화시간에 필름표면이 경화 되어 A 구간에서는 필름표면의 경화가 일어나고 B 구간에서는 필름층 사이에 존재하는 휘발성물질들에 의하여 필름 내부의 경화가 일어나는 과정이다. C와 D 구간은 열분해와 미세한 회분량이 남아 있는 구간이다.

3.3. 경화반응성 분석

Fig. 5는 상온경화형 접착제인 어교와 대표적인 상온경화형 목공용 접착제인 PVAc (polyvinyl Acetate), 열경화성 접착제인 요소-포름알데히드 접착제를 비교하였다. 온도가 상승함에 따라 해당하는 샘플의 경화가 진행되면서 흡열반응피크가 나타나고 있다(이 등 2003).

열경화성 접착제인 요소-포름알데히드는 172.96°C, 180.34°C의 경화 피크온도를 나타내며 상대적으로 반응이 시작과 종결되는 온도범위가 좁은 급격한 반응을 나타냈다. 상온경화형 접착제인 PVAc와 어교는

139.84°C, 153.53°C의 경화 피크온도를 기준으로 폭넓은 경화피크를 나타내고 있다. 열경화성 요소-포름알데히드 수지보다 상대적으로 서서히 경화가 되고 있음을 나타내고 있다.

같은 상온경화형 접착제에서는 합성수지 접착제인 PVAc 접착제가 낮은 경화피크온도를 나타내고 있으므로 어교보다는 반응성이 좋다고 평가할 수 있다. 그러나 어교는 천연성분이란 것을 고려해본다면 반응성이 많이 떨어지는 것은 아니다.

3.4. FT-IR 측정

Fig. 6의 FT-IR 결과에서 3300 cm^{-1} 나타나는 피크는 O-H 결합을 의미하고 있다(이 등 2001, Su 등 1995). 본 실험에 사용한 어교는 생산과정이 민어의 부레를 말린 후 끊는 물에 넣어서 제조하므로 FT-IR 측정시 나타나는 O-H 결합은 대부분 H₂O인 수분에서 비롯되는 것이다.

경화가 일어나지 않은 샘플의 경우에는 매우 큰 O-H 피크가 나타나고 있지만 24시간 동안 경화를 시킨 후의 O-H 피크는 현저하게 감소하고 있음이 나타났다. 이것은 시간에 따른 중량감소율이나 열중량감소율의 결과와 같은 경향을 나타내고 있다.

2000 cm^{-1} 이하의 범위에서는 경화가 진행됨에 따라 특정한 결합의 변화가 나타나지는 않았다. 그러므로 어교는 정제 시 사용된 수분이 증발하는 것을 O-H

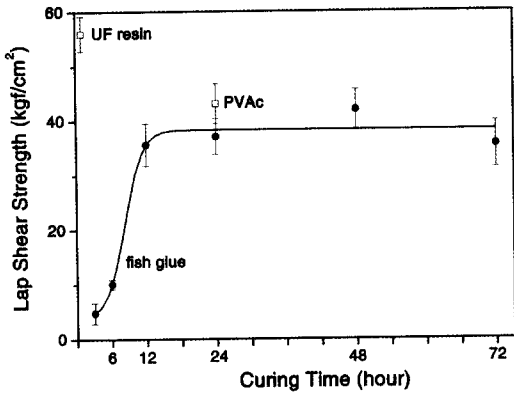


Fig. 7. Single lap shear strength of fish glue by curing time.

피크가 감소함으로써 경화가 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

3.5. 경화시간에 따른 접착력 평가

어교의 접착력을 경화시간에 따라 측정한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 3시간 4.75 kgf/cm², 6시간 10.07 kgf/cm² 접착강도를 나타내어 6시간 경화 후의 접착강도는 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 12시간 후의 접착강도는 35.62 kgf/cm²로 급격하게 증가하였으며 48시간의 경화시간에서 41.95 kgf/cm² 최대 강도를 나타냈다.

목공용 PVAc 접착제는 24시간 경화시간에서 43.1 kgf/cm²의 접착강도를 나타냈다. 24시간의 경화시간을 비교한다면 PVAc 접착제가 상대적으로 높은 접착력을 나타내고 있으나 어교가 천연접착제임을 감안한다면 우수한 접착력을 나타내고 있다.

한편 목재산업에서 가장 많이 사용하고 있는 열경화성 요소-포름알데히드 수지와 어교를 비교해 보면 150°C에서 5분간 경화시킨 샘플의 접착강도는 56.0 kgf/cm²를 나타냈다. 어교가 낮은 접착력을 나타냈지만 이것은 열경화성과 상온경화형의 경화형태와 합성 접착제와 천연접착제의 특성을 감안한다면 어교의 접착력은 우수한 편으로 구분지을 수 있다. 수지의 경화 특성을 감안하여 비교하면 우수한 성질을 나타내고 있음을 알 수 있다.

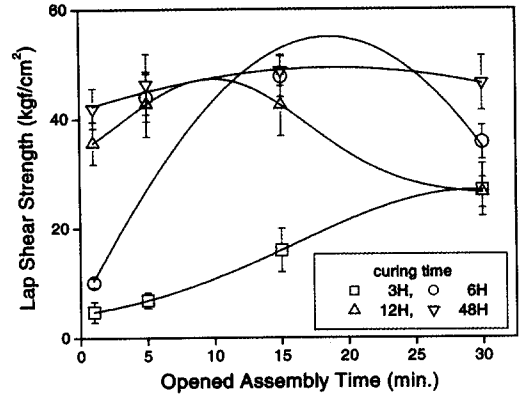


Fig. 8. The variation of lap shear strength with opened assembly time of fish glue.

3.6. 개방되적시간에 따른 접착력 평가

Fig. 8은 개방되적시간에 따른 접착력을 보여주고 있다. 경화시간이 가장 짧은 3시간을 제외한 6, 12, 48시간의 경화시간에서 개방되적시간 15분에서 가장 높은 강도가 측정되었다. 경화시간이 3시간인 경우는 경화가 진행 중에 있기 때문에 개방되적시간 30분에서도 접착력이 증가하였다.

그러나 경화시간이 6시간, 12시간, 48시간의 샘플에서는 30분의 개방되적시간의 경우에는 접착제 표면에 얇은 경화막이 형성되어서 오히려 접착력이 감소하는 결과가 나타났다.

가장 큰 특징은 상대적으로 접착강도가 낮았던 6시간 경화 샘플은 5분과 15분의 개방되적시간 후에 측정된 접착력은 경화시간 12시간과 48시간 샘플의 접착력과 유사한 값을 나타냈으며 이때 측정된 접착력은 열경화형 요소수지의 접착력에는 못 미치지만 천연접착제임을 감안한다면 비교적 우수한 성질을 나타냈다.

4. 결 론

지금까지 어교의 사용방법은 민속공예자들의 경험과 과거에서부터 내려오는 전통적인 방법에 의존하였다. 그러나 본 실험 결과 상온경화형 접착제인 어교는

주어진 조건인 온도 $22 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 $43 \pm 2\%$ 에서 개방되적시간은 15분, 경화시간은 6시간을 유지한다면 가장 높은 접착력을 나타낼 수 있다. 또한 이와 같은 접착력은 일반적으로 사용하는 목공용 합성 접착제인 PVAc와 비교할 때 상당히 우수한 성질을 나타내고 있음을 알 수 있다.

과학적이고 체계적인 분석방법을 사용하여 어교의 특성을 구명하고 이에 따른 용도가 창출되면 친환경적인 천연접착제로써의 의미와 가치는 더욱더 증가할 것이라 생각된다.

사 사

이 연구의 일부분은 서울대학교 농업과학공동기기 센터 연구진흥사업(2003-2085)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. American Society of Testing Materials. 1995. Standard test method for apparent shear strength of lap joint adhesively bonded metal specimens
2. Lee Y.-K, D.-J. Kim, H.-J. Kim, T.-S. Hwang, R. Miriam, and J. Sokolov. 2003. Activation energy and curing behavior for phenolic adhesives by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *J. Applied Polymer Science*, 89(10): 2589~2596.
3. Lee, Y.-K. and H.-J. Kim. 2001. Role of F/P Ratio on Curing Behavior for Phenolic Resol and Novolac Resins by FT-IR. *Adhesion & Interface*, 2(3): 16~24.
4. Su, Y, R. Quanyin, W. Weizhong, and M. Xinwei. 1995. H_2O_2 catalytic cure of urea formaldehyde resins with different structures. *Thermichimica Acta*. 253: 307~316
5. 이영규, 양한승, 김현중. 2003. 목질복합재료와 실내공기질. *목재공학* 31(5): 1~14.