

단판 함수율이 지방산·글리세롤·pMDI의 접착력에 미치는 영향(I)^{*1} - 상태접착력 -

최진림^{*2}·이택준^{*2}·박현^{*2†}

Effect of Veneer Moisture Content on Bonding Strength of Plywood Bonded with Fatty Acid-Glycerol-pMDI Adhesive(I)^{*1} - Dry Bonding Strength -

Jin-Lim Choi^{*2} · Tack-Jun Lee^{*2} · Heon Park^{*2†}

요약

본 연구는 단판 함수율을 0%, 3%, 5%, 8%, 15%, 30%로, 지방산:글리세롤:MDI의 당량비율을 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4, 1:1:5, 1:1:6으로 달리하여 상태(비내수)접착력을 조사하였다. 함수율 0%, 3%, 5%, 8%, 15%에서는 지방산:글리세롤:MDI 당량비 1:1:2일때, KS F 3101(보통합판) 기준 접착력 7.0 kgf/cm²를 상회하였으며, 함수율이 커질수록 접착력이 점차 감소하여 각각 13.7 kgf/cm², 11.6 kgf/cm², 11.2 kgf/cm², 9.8 kgf/cm², 7.4 kgf/cm² 순으로 나타났다. 함수율 30%에서는 지방산:글리세롤:MDI 당량비 1:1:6일 때, 강도 8.1 kgf/cm²로 KS 규격 접착력을 만족하였다. KS 규격 접착력을 만족시키기 위해서는 단판의 함수율이 증가할수록 MDI 비율을 높여야 한다.

ABSTRACT

This study was conducted to investigate the bonding strength of plywood bonded with fatty acid-glycerol-pMDI adhesives with equivalent ratios of 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4, 1:1:5, and 1:1:6. With veneer

*¹ 접수 2006년 9월 25일, 채택 2006년 10월 26일

*² 건국대학교 산림과학과, Department of Forest Science, Konkuk University, Chungju, Chungbuk 380-701, Republic of Korea

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

moisture contents of 0%, 3%, 5%, 8% and 15%, the bonding strengths exceeded the requirement of Korean plywood standard of 7.0 kgf/cm² with values of 13.7 kgf/cm², 11.6 kgf/cm², 11.2 kgf/cm², 9.8 kgf/cm², and 7.4 kgf/cm², respectively at fatty acid-glycerol-pMDI ratio of 1:1:2. With veneer moisture content of 30%, the bonding strengths exceeded the requirement of Korean plywood standard of 7.0 kgf/cm², when fatty acid-glycerol-pMDI ratios were 1:1:6. Finally for satisfying the Korean plywood standard, the ratio of MDI in fatty acid-glycerol-pMDI should be increased with increasing of veneer moisture content.

Keywords: fatty acid, glycerol, pMDI, bonding strength, veneer moisture content

1. 서 론

현재 미국을 비롯한 북미지역에서 OSB 등과 같은 외장용보드 제조시 사용되고 있는 접착제로 페놀수지 접착제와 함께 MDI를 사용하고 있다. MDI 접착제는 -NCO group의 반응성으로 인하여 우수한 접착성능(실외용 Type I)을 보여주고 있는 접착제이다. 이 접착제의 장점으로는 낮은 도포량, 짧은 열압사이클과 낮은 열압온도, 목질재료의 건조비용 절감 효과 등이며 전체 목질판상재 제조공정에서 생산절감효과를 얻을 수 있다(Galbraith, 등 1985; Grozdits 등 1987). MDI 접착제는 MDI (Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate)의 -NCO기와 폴리올의 -OH가 반응하여 우레탄결합을 이룸으로써 만들어지는 접착제로 고성능 접착제라 할 수 있으며, 함수율이 높은 습윤 목재의 접착과 목재와 이종재료와의 접착에 있어서 우수한 접착 성능을 발휘하여 미국, 유럽 등 선진국에서 구조용 목질판상재 제조에 그 이용도가 점차 증가되고 있으며 최근 포름알데히드 방출문제와 관련하여 주목을 받고 있다(Wood, 1987 ; 강, 2001).

MDI 접착제는 폴리올 또는 물과 반응시켜 사용하는 접착제로 폴리올과 반응할 경우 우레탄 결합은 그 성능에 영향을 미치는 주요한 요인이 된다. 따라서 높은 물성을 보이는 우레탄결합을 촉진시키기 위하여 폴리올을 사용하여야 함에도 불구하고 고가에 의한 그 이용의 제한성을 가지고 있다. 따라서 폴리올을 대체 할 수 있는 물질이 절실히 요구되고 있다. 이러한 고가의 폴리올을 대체할 수 있는 방법 중 하나로 천연유기화합물인

식물성 기름(vegetable oil), 즉 식용유를 사용하는 것이다. 식용유는 가수분해를 통하여 글리세롤과 지방산을 분리할 수 있다. 분리된 글리세롤은 폴리올과 성분이 유사하여 폴리올을 대체할 수 있으며, 지방산은 MDI의 특성상 반응성이 우수하여 경화촉매로서 이용할 수 있다(Dunn, 1995).

한편, 본 연구실에서는 폐식용유를 정제하여 fatty acid와 glycerol로 구분하고 isocyanate와 당량비별로 반응시켜 그 접착력을 조사한 결과를 보고한 바 있다(박 등 2003). 이 연구에서 FTIR 분석을 실시한 결과 fatty acid, glycerol, pMDI의 당량비가 1:1:2일 경우 4개의 -OH기 모두가 -NCO기 모두와 반응하기 때문에 가장 좋은 반응성을 나타내었다. 그러나 목재 접착력 시험을 실시한 결과에서는 fatty acid, glycerol, pMDI의 당량비가 1:1:4일 때 가장 우수한 접착력을 나타냈다. 이와 같은 이유는 목재내의 수분(6%)과 반응하여 접착반응을 일으킬 -NCO기 함량이 1:1:4일 때 가장 적합했기 때문으로 접착제 내의 -NCO기가 목재내의 수분, 셀룰로오스의 -OH그룹과 반응하여 목재 접착성을 증가시켰다고 보고한 바 있다(박 등 2003).

이 연구 결과를 볼 때, 목재의 함수율의 변이에 따른 적정 당량비를 규명할 필요가 있다고 판단되었다. 따라서 본 연구는 지방산 : 글리세롤 : MDI의 당량을 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4로, 목재 함수율 변이를 0%, 3%, 5%, 8%, 15%, 30%로 달리하여 KS 기준치(7 kgf/cm²)를 만족하는 당량별 목재함수율 조건을 조사하고자 하였다.

Table 1. Conditions of moisture contents and equivalent ratios of fatty acid-glycerol-pMDI

| Moisture content of Veneer | Fatty acid: Glycerol: pMDI | | | | |
|----------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1:1:2 | 1:1:3 | 1:1:4 | 1:1:5 | 1:1:6 |
| 0% | ○ | ○ | ○ | | |
| 3% | ○ | ○ | ○ | | |
| 5% | ○ | ○ | ○ | | |
| 8% | ○ | ○ | ○ | | |
| 15% | ○ | ○ | ○ | | |
| 30% | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

The circle (○) denotes an experimented portion.

2. 재료 및 방법

2.1. 접착제용 시약

본 실험에 사용된 시약은 fatty acid의 일종인 oleic acid (95%: $nC_3H_5(OH)_3$ 92.0), glycerol (99.9%: $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ 282.47), pMDI (poly-meric MDI (diphenylmethane-4,4'-diisocyanate))를 사용하였으며, pMDI는 금호 미쓰이 화학주식회사의 -NCO content 30-32 WT% (평균31.25 WT%)의 cosmonate M-200이다.

2.2. 단판

본 실험에 이용된 합판용 단판은 인천의 합판제조회사에서 분양받은 남양재(Tricadnia)로 각 단판의 두께는 표층용 1.3 mm, 중층용 2.1 mm였다.

2.3. 단판의 함수율 조절

본 실험에 이용된 단판의 함수율은 전건상태에서 섬유포화점까지를 범위로 하였으며, 이에 따라 함수율을 0%, 3%, 5%, 8%, 15%, 30%로 조정하였다.

2.4. 접착제의 혼합

fatty acid : glycerol : pMDI의 당량혼합비를 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4, 1:1:5, 1:1:6으로 혼합하여 제조하였다.

2.5. 접착시험용 합판 제조

각 혼합비율별 접착제는 단판 편면기준 $150 g/m^2$ 으로 도포하였고 $150^\circ C$ 에서 압력 $10 kgf/cm^2$, 시간 1분 30 초/mm로 열압하였다. 각 단판을 $20 cm \times 20 cm$ 로 재단하여 3ply 합판으로 제조하였다.

단판의 함수율과 접착제의 당량비(fatty acid-glycerol-pMDI)에 따른 합판제조조건은 Table 1과 같았다. 예비실험을 바탕으로, 단판의 함수율이 0%, 3%, 5%, 8%, 15%의 경우, KS 합판 접착성 규격인 $7.0 kgf/cm^2$ 를 만족시키는 당량비 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4를 실험범위로 하였다. 그러나 단판의 함수율이 30%인 경우, $7.0 kgf/cm^2$ 를 만족하는 기준을 찾기 위해 당량비 1:1:5와 1:1:6의 조건을 추가하였다.

2.6. 접착성 조사

제조된 합판은 KS F 3101에 의거하여 상대접착력 시험을 측정하였다. 시편은 5개를 사용하여 2반복하여 측정하였다. 접착력 시험은 만능재료시험기(영국 HO-

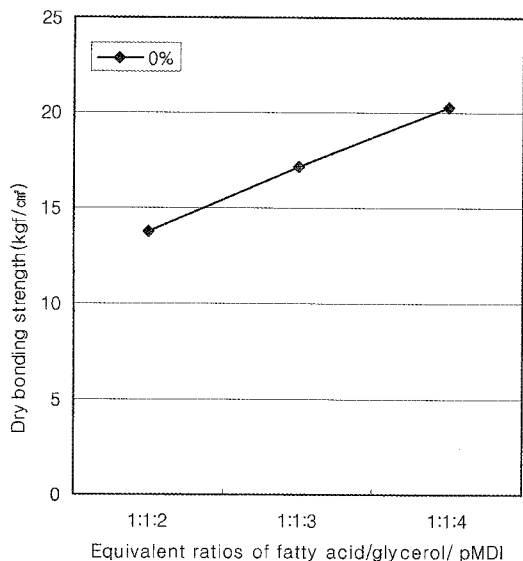


Fig. 1. Relationship between dry bonding strength and equivalent ratios of fatty acid-glycerol-pMDI at MC of 0%.

UNSFIELD H50KS-0064)를 이용하였으며 인장 속도는 2 mm/min로 측정하였다. 상태접착력은 다음 식으로 산출하였다.

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

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 단판이 전건상태일 때 각 당량비의 상태접착력

단판함수율 0%에서 지방산: 글리세롤: pMDI를 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4의 당량비로 혼합시 상태접착력은 Fig. 1과 같았다. 접착력은 당량비 1:1:4일 때 20.2 kgf/cm²로 가장 높은 값을 보였으며, 1:1:2일 때 13.7 kgf/cm²로 가장 낮은 값을 나타냈다. 모든 경우에서 KS 규격인 7.0 kgf/cm²를 모두 상회하였으며 pMDI의 혼

합량이 높아짐에 따라 강도가 증가되는 추이를 보였다.

지방산과 글리세롤, pMDI의 당량비로 분석하여 보면, 각 당량은 글리세롤은 -OH기가 3개, 지방산은 -OH기가 1개가 있어 총 -OH기가 4개이며, pMDI에는 -NCO기가 2개이다. 따라서 당량비가 1:1:2의 경우 4개의 -OH기 모두가 4개의 -NCO기 모두와 반응하기 때문에 가장 좋은 반응성을 나타낸다고 보고한 바 있다 (박 등 2003). 그러나 단판 접착시험 결과 1:1:2의 경우보다 1:1:3과 1:1:4의 강도가 더 높게 나타났으며 이는 목재의 -OH기가 당량비 1:1:3과 1:1:4에 존재하는 pMDI의 미반응 -NCO기와 결합하기 때문으로 판단된다.

그러나, 단판 함수율 0%에서는 당량비 1:1:2에서 KS가 요구하는 목재 접착력 7.0 kgf/cm²를 능가하여 13.7 kgf/cm²를 나타냈으므로, 적합 당량비를 1:1:2 이하로 판단할 수 있었다.

3.2. 단판함수율 3%일 때 각 당량비의 상태접착력

단판함수율 3%에서 지방산-글리세롤-pMDI를 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4의 당량비로 혼합하여 나타난 상태 접착력은 Fig. 2와 같다. 접착력은 당량비 1:1:3일 때 15.4 kgf/cm²로 가장 높은 값을 보였고, 1:1:2일 때 11.6 kgf/cm²로 가장 낮은 값을 나타냈으나, 모든 경우에서 KS 규격인 7.0 kgf/cm²에 모두 상회하였다. 단판 함수율 3%에서는 당량비 1:1:2에서 KS가 요구하는 합 판 접착력 7.0 kgf/cm²을 능가한 11.6 kgf/cm²로 나타나 당량비는 0%와 마찬가지로 1:1:2 이하임을 알 수 있었다. 그러나 목재 함수율 0%에서의 접착력 13.7 kgf/cm²보다 2.0 kgf/cm² 감소하였다.

3.3. 단판함수율 5%일 때 각 당량비의 상태접착력

단판함수율 5%에서 지방산-글리세롤-pMDI를 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4의 당량비로 혼합하여 나타난 상태 접착력은 Fig. 3과 같다. 접착력은 당량비 1:1:4일 때 15.3 kgf/cm²로 가장 높은 값을 보였으며, 1:1:2일 때

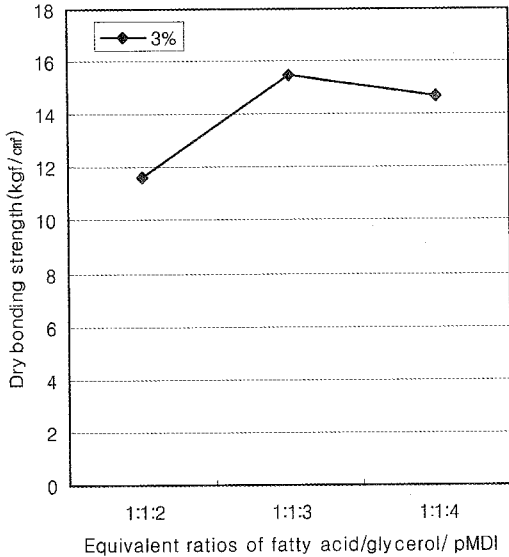


Fig. 2. Relationship between dry bonding strength and equivalent ratios of fatty acid-glycerol-pMDI at MC of 3%.

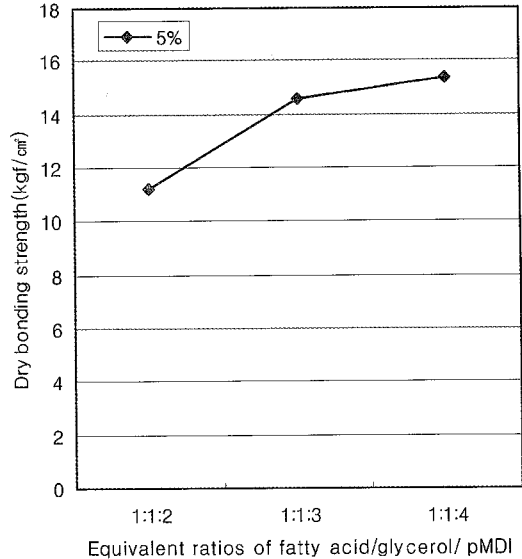


Fig. 3. Relationship between dry bonding strength and equivalent ratios of fatty acid-glycerol-pMDI at MC of 5%.

11.2 kgf/cm²로 가장 낮은 값을 나타내 모든 경우에서 KS 규격인 7.0 kgf/cm²에 상회하였다. pMDI의 혼합량이 높아짐에 따라 강도가 증가되는 추이를 보였으며, 당량비 1:1:2를 기준으로 비교하였을 때 목재 함수율 0%, 3%의 경우보다 1.4 kgf/cm², 0.4 kgf/cm² 감소된 값을 보였다. 단판 함수율 5%에서도 당량비 1:1:2에서 KS가 요구하는 합판 접착력 7.0 kgf/cm²을 증가하여 11.22 kgf/cm²를 나타냈으므로 적합 당량비는 1:1:2 이하로 판단할 수 있었다.

3.4. 단판함수율 8%일 때 각 당량비의 상태접착력

단판함수율 8%에서 지방산-글리세롤-pMDI를 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4의 당량비로 혼합하여 나타난 상태 접착력은 Fig. 4와 같다. 접착력은 당량비 1:1:4일 때 14.3 kgf/cm²로 가장 높은 값을 보이고, 1:1:2일 때 9.8 kgf/cm²로 가장 낮은 값을 나타냈다. 모든 경우에서 KS 규격인 7.0 kgf/cm²에 모두 상회하였으며 pMDI의 혼합량이 높아짐에 따라 강도가 증가되는 추이를 나

타냈다. 또한 당량비 1:1:2에서 KS가 요구하는 합판 접착력 7.0 kgf/cm²을 증가하여 9.8 kgf/cm²을 나타냈으므로 적합 당량비는 1:1:2 이하로 판단할 수 있었다. 또한 단판 함수율이 0%에서 8%로 증가함에 따라 당량비 1:1:2에서의 강도 값은 13.7 kgf/cm²에서 9.8 kgf/cm²로 감소되는 경향을 확인할 수 있었다.

3.5. 단판함수율 15%일 때 각 당량비의 상태접착력

단판함수율 15%에서 지방산-글리세롤-pMDI를 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4의 당량비로 혼합하여 나타난 상태 접착력은 Fig. 5와 같다. 접착력은 당량비 1:1:4일 때 12.3 kgf/cm²로 가장 높은 값을 보였으며, 1:1:2일 때 7.4 kgf/cm²로 가장 낮은 값을 나타냈다. 당량비 모두 KS 규격인 7.0 kgf/cm²에 상회하였으며 pMDI의 혼합량이 높아짐에 따라 강도가 증가되는 추이를 보였다. 단판 함수율 15%에서는 당량비 1:1:2에서 KS가 요구하는 합판 접착력 7.0 kgf/cm²을 증가하는 7.4 kgf/cm²을 나타냈으므로 적합 당량비는 1:1:2로 판단할 수

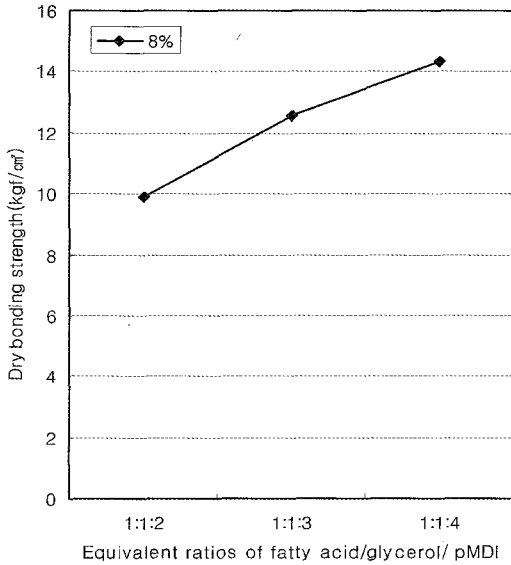


Fig. 4. Relationship between dry bonding strength and equivalent ratios of fatty acid-glycerol-pMDI at MC of 8%.

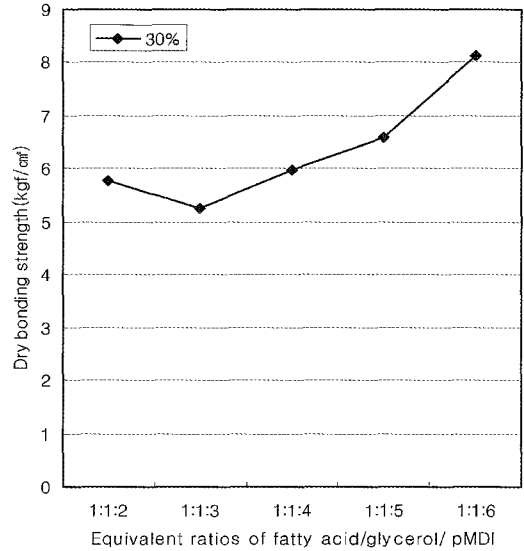


Fig. 6. Relationship between dry bonding strength and equivalent ratios of fatty acid-glycerol-pMDI at MC of 30%.

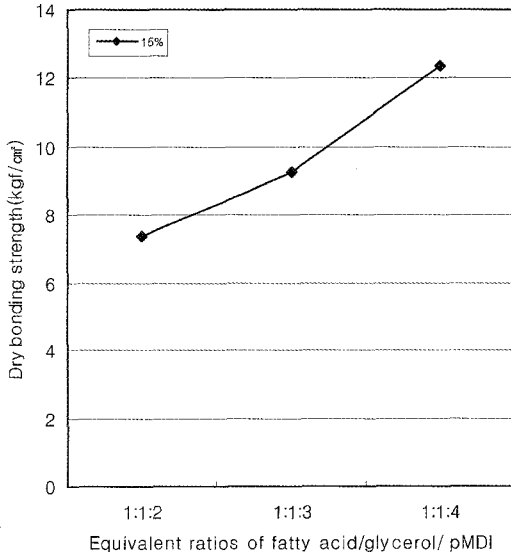


Fig. 5. Relationship between dry bonding strength and equivalent ratios of fatty acid-glycerol-pMDI at MC of 15%.

있었다. 단판 함수율을 증가시킬수록 접착력은 감소되는 경향을 확인할 수 있었으며, 0~15%까지는 당량비

를 1:1:2로 접착력 7.0 kgf/cm²를 만족시킬 수 있었다.

3.6. 단판함수율 30%일 때 각 당량비의 상대접착력

단판함수율 30%에서 지방산-글리세롤-pMDI를 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4, 1:1:5, 1:1:6의 당량비로 혼합하여 나타난 상대 접착력은 Fig. 6과 같았다. 당량비 1:1:6일 때 강도는 8.1 kgf/cm²로 KS 합판 접착성 규격인 7.0 kgf/cm²를 만족하였으며 다른 당량비의 접착력은 1:1:3, 1:1:2, 1:1:4, 1:1:5 순으로 나타났다. 따라서 단판 함수율 30%의 조건에서 적합 당량비는 1:1:6으로 판단할 수 있었다.

4. 결 론

지방산-글리세롤-MDI의 당량비율을 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4, 1:1:5, 1:1:6으로 하고, 단판 함수율 변이를 0%, 3%, 5%, 8%, 15%, 30%로 달리하여 제조한

합판의 상대접착력을 평가한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 단판함수율 0%, 3%, 5%, 8%에서는 지방산-글리세롤-MDI 당량비 1:1:2일 때, KS 합판 접착성 규격 7.0 kgf/cm²를 상회하였다.

2) 그러나 단판함수율 0%, 3%, 5%, 8%, 15%에서 당량비 1:1:2일 때, 접착력은 점차 감소하여, 13.7 kgf/cm², 11.6 kgf/cm², 11.2 kgf/cm², 9.8 kgf/cm², 7.4kgf/cm²로 각각 나타났다.

3) 단판함수율 30%에서는 지방산-글리세롤-MDI 당량비 1:1:6일 때 강도 8.1 kgf/cm²로 KS 합판 접착성 규격 7.0 kgf/cm²를 만족하였다.

4) KS 규격 접착력을 만족시키기 위해서는 단판의 함수율이 증가 할수록 MDI 비율을 높이는 것이 필요하였다.

참 고 문 헌

1. 강은창, 박 현, 박종영. 2001. 이소시아네이트 프리폴리머 접착제의 접착물성에 관한 연구. 한국목재공학회 2001 추계학술발표논문집. pp21~23.
2. 조정식. 1999. 실내 공기질 향상 및 오염 대책 연구. 한국 건설기술연구원 연구보고서.
3. 박 현, 김환기. 2003. 폐식용유를 이용한 비포름알데히드 목재 접착제 제조 기술 개발. 농림부 최종 연구보고서: 13.
4. Dunn, Larson B. Jr, Larry P. Karcher, Susan L. Majewski. 1995. The use of soy oligosaccharides and other soybean materials in southern yellow pine plywood adhesives. Wood Adhesives 1995. Proceedings of a Symposium Sponsored by USDA Forest Service Forest Products Laboratory and The Forest Products Society. proceeding No.7296 : 151~154.
5. Galbraith, C. John, Jr., S. C. Cohen, and P. R. Sutula. 1985. The use of EMDI isocyanate binders for the production of dry process hardboard. Proceedings of the 19th Washington State University Symposium International Particleboard/Composite Materials Symposium, T. M. Maloney, Ed, Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 301~322.
6. Grozdits, G. A., Ernest K. Moss, K. P. Klap-per, and D. Hedquist. 1987. Urethanebonded wood composite panels. Proceedings of the 21st Washington State University International Particleboard/Composite Materials Symposium, T. M. Maloney, Ed, Washington State Univ, Pullman, WA, pp. 187~217.
7. Woods, George. 1987. The ICI Polyurethane Book. ICI Polyurethane. John Wiley & Sons.