

**환경 친화형 고성능 목재접착제 개발**  
(Development of Environment friendly, high performance wood adhesive)

**세부: 친환경 보드용 접착제 및 무프탈레이트/무용제  
타이프 접착제의 합성 및 개발**

(Synthesis and development of non-phtalate, non-solvent type woodworking adhesive and environment-friendly timber adhesive)

**협동: 친환경 보드용 접착제 및 무프탈레이트/무용제  
타이프 접착제의 물성 평가 및 VOC 방산 특성 연구**

(Adhesion properties and VOCs emission behavior of non-phtalate, non-solvent type woodworking adhesive and environment-friendly timber adhesive)

(주) 오공

농림수산식품자료실



0017085

농림수산식품부

# 제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “환경친화형 고성능 목재접착제 개발”의 보고서로 제출합니다.

2009년 4월 24일

주관연구기관명 : (주)오공

주관연구책임자 : 장 성 욱

연 구 원 : 최 윤 미

연 구 원 : 이 강 석

연 구 원 : 박 종 훈

연 구 원 : 김 재 우

연 구 원 : 김 평 수

연 구 원 : 박 재 성

협동연구기관명 : 서울대학교

협동연구책임자 : 김 현 중

# 요 약 문

## I. 제 목

환경친화형 고성능 목재 접착제 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

합판, 목질 복합보드류 등 목재소재는 건설 및 각종 분야에 가장 많이 쓰이는 자재이다. 또한 건설 분야는 새로운 주택산업의 증가, 리모델링과 재보수의 증가로 인해 꾸준히 성장하고 커지고 있는 실정이다. 더욱이 최근에 환경 문제가 대두되면서 실내 공기질에 대한 관심이 높아지면서 환경친화적 건축 자재의 요구가 크게 증가하고 있는데, 다양한 종류의 건축 재료 중에서 목재를 이용한 합판, 보드, 가구류의 제품 등이 포름알데히드 및 휘발성 유기화합물을 가장 많이 발생시키는 주범으로 지목받고 있다.

그러나 사실상 목재 자체는 천연 재료로써 유해화합물을 전혀 포함하고 있지 않음에도 불구하고 목재 접착 및 보드 제조 시 사용되는 접착제가 아직까지는 가격이나 기술상의 이유 등으로 인하여 인체 유해한 포름알데히드계 수지나 환경 호르몬 물질인 프탈레이트계 및 유기 솔벤트를 다량 함유하는 제품으로 이루어져있어 이를 대체할 수 있는 환경 친화형 목재 접착제를 개발코자 한다.

더불어 인체 유해성분을 전혀 포함하지 않은 제품이 기존에 갖기 어려웠던 내수성, 내열성, 내구성 등의 고 기능성 및 접착 작업에 필요한 각종 열경화성, 속건성 등의 작업성, 그리고 점점 목재 소재도 친환경 및 자원 활용차원에서 다양화되고 복합화 되는 것에 따른 다변화된 소재에 대한 광범위한 접착력, 고기능성 등의 제반 물성을 만족하는 접착제를 개발코자 한다.

## III. 연구개발 내용 및 범위

친환경 보드용 접착제, 무프탈레이트 타입의 초산비닐수지 접착제 및 다양한 용도의 고기능성 목재 접착제의 무용제 친환경 제품 개발 관련 자료 수집 및 원료 수배 기초 실험을 하기 위하여 친환경 보드, 합판 제조용 접착제에 관련된 기존 포름알데히드 수지와 비교하며 신규 원료 사용에 필요한 기초 배합 및 원료 특성 실험을 하였고 무프탈레이트 타입의 초산 비닐 수지 접착제의 합성 방법 연구 및 중합 촉매 등 기초 원료별 특성 실험을 하여 목재용 일반 수성 접착제에 적용하였으며, 다양한 종류의 친환경 무프탈레이트 가소제를 사용하여 실험을 진행하고 부족한 물성은 친환경 첨가제를 사용하여 보완하여 물성을 조절하였다.

복합소재 및 고기능성을 요구하는 제품군별 가능한 친환경 무용제형 접착제로는 목재와 다양한 코팅지, 필름등에 접착하는 유기용제가 포함된 제품들을 대체하기 위하여 제품의 점도 조정 및 침투성 개선을 위한 배합 및 물성 특성을 연구하여 실험을 진행하였다.

친환경 보드용 접착제, 무프탈레이트 타입의 초산비닐수지 접착제, 다양한 용도의 고기능성 목재 접착제의 친환경 제품 합성 및 제조를 통한 마무리 현장 적용 시험 및 시제품 생산을 위하여 포름알데히드 수지를 사용하지 않은 보드를 제조하여 물성을 평가하였고, 인체유해한 프탈레이트를 사용하지 않은 무가소제 혹은 무프탈레이트 친환경 가소제를 사용한 제품의 시생산 및 생산을 진행하여 각종 인테리어, 건축 내장제에 적용 하였고, 무용제 타입의 친환경 필름과 목재용 접착제를 개발하여 PVC 필름의 Overlay 접착작업에 적용하여 시생산 및 생산을 진행하였다.

#### IV. 연구개발결과

##### 무포름알데히드 보드용 접착제

보드용 접착제로는 포름알데히드계 UF 수지를 대체하기 위해 (주)오공의 MPU (수성 비닐 우레탄계) 수지를 사용하였으며, 부족한 물리적 성질을 개선하기 위해 pMDI를 비율에 따라 혼합하여 파티클보드를 제작하여 우수한 결과를 얻을수 있었다.

MPU와 pMDI 혼합수지를 사용하면 휨강도는 전체적으로 UF 수지에 비해 높았고, 박리강도는 pMDI 10% 혼합부터 기존의 UF 수지보다 높게 나타났다. 이 결과를 바탕으로 pMDI의 첨가를 통해 MPU의 부족한 물리적 강도를 개선할 수 있음을 확인하였다. 또한 방산 실험한 결과 UF 수지를 MPU와 pMDI 혼합수지로 대체하여 사용하면 TVOC와 5VOCs의 방산량이 전체적으로 감소하였다. 특히 인체에 유해한 포름알데히드는 95% ~ 99%의 감소율을 나타냈다.

##### 무프탈레이트 목재 인테리어용 접착제

무가소제 타입의 초산비닐 수지를 합성하고자 에틸렌 비닐 아세테이트 에멀전을 seed로 하여 중합하는 방법을 사용하여 초산비닐수지 에멀전의 단점을 없애고, 작업성, 내열성, 내수성, 저장안정성, 접착성능이 우수한 무가소제형의 초산비닐수지 목공용 접착제를 합성하여 우수한 성능의 무가소제 제품을 제조하였다. 그러나 무가소제 타입의 제품은 전반적인 물성은 우수하나 합성시 신규 공정이 하나 더 추가 되는 부분과 EVA emulsion 수지를 사용 합성하는 방법으로 원가의 상승을 가져오는 단점이 있다.

이에 공정 및 원가 변동이 없는 친환경 가소제 및 보조 첨가제를 선정하여 실험을 진행하였고 그 결과 추가 합성 공정 및 원가의 큰 상승없이 phthalate가 첨가되

지 않은 에멀전 접착제를 만들어 프탈레이트를 비롯한 VOC가 발생되지 않는 친환경적이면서도 접착강도, 내수성, 저온 필름 형성 특성, 저장안정성등의 물성이 우수한 제품을 만들수 있었다.

## 무용제 타입의 PVC film용 접착제

본 연구를 통하여 제조된 무용제타입의 목재/복합소재용 접착제의 배합을 용제를 제거하는 대신 침투제 및 필러, 각종 첨가제를 사용하고 친환경 가소제와 보조첨가제를 사용하여 배합 하였다. 이 제품의 TVOC 측정을 통해 타사 제품과 비교하여 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 물성 면에서도 무용제타입 이면서 상태 및 저온, 내수 접착력을 피착재 별로 테스트 하여 양호한 결과를 얻을 수 있었고, 특히 저온 초기 접착 면에서 기존이나 타사 제품에 비해 월등한 효과를 얻었다. 또한 추가적인 원가 절감 방안으로 PVAc 및 필러 등 을 혼합 하는 방법을 사용하여 개량이 가능함을 확인 하였다.

## V. 연구성과 및 성과활용 계획

본 연구결과 환경 호르몬 물질인 프탈레이트를 사용하지 않은 무가소제 초산비닐 수지 접착제 개발 및 생산 완료 (208G), 환경친화형 가소제를 사용한 무프탈레이트 초산비닐 수지 접착제 개발 및 생산 완료 (205, 207), 무용제, 무프탈레이트 타입의 PVC/목재 오버레이작업 전용 EVA 접착제 개발 및 생산 완료(195E) 하였고 무포름알데히드 보드용 접착제는 보드의 시제품을 제조하였다.

이 제품들은 모두 원가의 큰 상승 없이 제반 물성이 우수하며, 환경마크를 인증받아 최근 실내 공기질 관리법에 따른 필요성 및 EU연합에서 요구하는 REACH 제도에 부합하는 인증된 제품이다. 따라서 내수용으로 목공 작업이 가능한 건축, 인테리어, 가구등의 건자재에 사용이 가능하며 수출 또한 확대할수 있을것으로 기대한다. 또한 기 개발된 제품 외에도 좀더 다양한 피착재, 작업성을 요구하는 범위로 확대 개선 하여 제품을 다변화 하는것도 가능하여 목질 재료를 사용하는 산업용 수계 접착제 전체를 차츰 무해물질들로 구성된 완전한 친환경 제품들로 변화시킬수 있을 것으로 기대한다.

# SUMMARY

## (영문요약문)

### I. Title

Development of environment-friendly type high performance adhesive for timber

### II. Goal and need for the research and development

Timber materials such as plywood and wooden composite board range are the most frequently used materials in construction and various other areas. In addition, the construction industry is continually growing and enlarging due to increase in new residential industry, and increase in remodeling and repairs. Moreover, although demands for environment-friendly construction material is increasing greatly due to increase in interest towards the quality of indoor air with recent emergency of environmental issues, plywood, board and furniture products using timber among diverse range of construction materials are being pointed out as the principal offender that generate largest quantity of formaldehyde and volatile organic compounds.

However, in spite of the fact that timber in itself, as a natural material, does not contain harmful organic compound at all, adhesives used in adhering timber and manufacturing boards are made of products that contains large quantity of formaldehyde resins or organic solvents that are harmful to human bodies due cost or technological reasons until now. Accordingly, this study aims to develop environment-friendly type timber adhesive that can substitute such harmful products.

In addition, this study aims to develop adhesive that satisfy overall physical properties high functionality such as water resistance, thermal resistance and durability, workability such as various thermosetting and high speed drying necessary in adhesion works, broad-range adhesiveness and high functionality for diversified materials in accordance with diversification and compositeness of timber materials from the perspectives of environmental friendliness and resources utilization, which were difficult to achieve in existing products that do not contain ingredients that are noxious to human body.

### **III. Details and scope of research and development**

Fundamental mixing and test on properties of raw material necessary for usage of new raw material was performed by comparing with existing formaldehyde resin related to adhesive for manufacturing of environment-friendly board and plywood in order to collect data related to development of non-solvent environment-friendly products for application in adhesive for environment-friendly board, non-phthalate type polyvinyl acetate adhesive and highly functional timber adhesive with diverse range of applications, and in order to perform fundamental experiments to prepare raw material. Furthermore, research on means of synthesizing non-phthalate type polyvinyl acetate adhesive and property experiment for each basic raw material such as polymerized catalyst were carried out for application to ordinary water based adhesive used for timber.

Experiments were conducted by using diverse types of environment-friendly non-phthalate plasticizer, and physical property was measured by supplementing the deficient physical property by using environment-friendly additives.

For environment-friendly non-solvent type adhesive that is possible for each product group requiring composite material and high functionality, experiment was carried out by researching combining and characteristics of physical properties for adjustment of viscosity and improvement of permeability of the product in order to substitute products that contains organic solvents used in adhesion of timber and diverse range of coating paper and films

Board that does not use formaldehyde resin was manufactured and its physical properties evaluated in order to carry out finishing site application experiment and to manufacture pilot product through composition and manufacturing of environment-friendly product for application on adhesive for environment-friendly board, non-phthalate type polyvinyl acetate adhesive and highly functional timber adhesive with diverse range of applications, and pilot production and manufacturing of products that uses non-plasticizer, which does not use phthalate harmful to human body, or non-phthalate environment-friendly plasticizer for application to various interior materials. In addition, non-solvent type environment-friendly film and timber adhesive were developed for application in overlay adhesion works of PVC film in order to proceed with pilot production and manufacturing.

### **IV. Outcome of research and development**

### **Adhesive for non-formaldehyde board**

MPU (water based vinyl urethane) resin was used as adhesive for board in order to substitute formaldehyde UF resin, and particleboard was manufactured by mixing the pMDI in accordance with the ratio in order to improve deficient physical properties, which resulted in excellent results.

Usage of mixture resin containing MPU and pMDI resulted in flexure strength that is higher than that of UF resin in overall, and high strength of exfoliation than the existing UF resin was observed beginning at 10% mixture of pMDI. On the basis of this result, it was possible to confirm that addition of pMDI can improve the deficient physical strength of MPU. In addition, the result of radiation experiment displayed overall reduction of radiation of TVOC and 5VOCs when UF resin was substituted with mixture resin containing MPU and pMDI. In particular, reduction ratio of 95% ~ 99% of formaldehyde, which is harmful to human body, was observed.

### **Non-phthalate timber adhesive for interior application**

Non-plasticized product with outstanding functions was manufactured by removing the weaknesses of polyvinyl acetate emulsion by using the method of polymerization with ethylene vinyl acetate emulsion as seed in order to synthesize non-plasticizer type polyvinyl acetate, and by synthesizing non-plasticizer type polyvinyl acetate adhesive for woodworking with outstanding workability, thermal resistance, water resistance, storage stability and adhesive ability. However, although the overall physical properties of non-plasticizer type products are excellent, they have the disadvantage of increasing the cost due to the addition of new procedure at the time of synthesis and method of synthesis using EVA emulsion resin.

Accordingly, experiment was carried out by selecting environment-friendly plasticizer and supplementary additives that do not alter the procedures and cost. As the result, it was possible to manufacture product with outstanding physical properties including adhesive strength, water resistance, properties of forming film at low temperature and storage stability while being environment-friendly without generation of VOC including phthalate by producing emulsion adhesive that does not contain phthalate, without additional synthesis procedure and significant increase in cost.



## **Non-solvent type adhesive for application on PVC film**

For the admixture of non-solvent type adhesive for timber/composite material manufactured through this research, solvent was removed and mixing was carried out by using wetting agent and various peeler additives as well as environment-friendly plasticizer and supplementary additives. It was possible to obtain results in comparison to products of other companies through measurement of TVOC of this product. In addition, from the perspective of physical property, although it is of non-solvent type, good results were obtained by testing status and low temperature, water resistance and adhesive force for each material to be adhered to. In particular, it resulted in greatly superior effect in comparison to existing or products of other companies on the low temperature initial adhering surface. In addition, possibility of improvement was confirmed by using the method of mixing PVAc and peeler as means of additional reduction in cost.

## **V. Research Performance and Plans for Utilization of the Performance**

As the result of this research, development and production of non-plasticizer polyvinyl acetate adhesive that does not use phthalate, which is environmental hormone substance was completed (208G) development and production of non-phthalate polyvinyl acetate adhesive using environment-friendly type plasticizer was completed (205, 207) development and production of EVA adhesive used exclusively for overlay work for non-solvent and non-phthalate type PVC/timber was completed (195E) and pilot production of adhesive for non-formaldehydeboard was completed.

These products have outstanding overall physical properties without significant increase in cost, and are certified products that comply with the need in accordance with recent law on management of indoor air quality and REACH system required by EU through acquisition of Environment Mark Certification. Therefore, it can be used in construction, interior and furniture requiring water resistant wood working, and it is anticipated that export can be expanded. Furthermore, in addition to the already developed products, it is possible to diversify the product by expanding and improving to the scope that demands wider range of material to be adhered and workability, thereby gradually replacing all the water based adhesive for industries using wooden material with products composed of harmless substances.

# CONTENTS

## (영 문 목 차)

Chapter 1 Introduction .....	11
Chapter 2 The present situation about these research in domestic and aboard	41
Chapter 3 Contents and results .....	6
3-1. Adhesion properties study of non-formaldehyde board and timber adhesive using water-based polymer isocyanate .....	6
3-2. Manufacture of non-formaldehyde board using modified vinyl adhesive and the study of the characteristics and properties .....	3
3-3. Manufacture and adhesion properties study of eco-friendly PVAc emulsion adhesive using non-plasticizer and non-phthalate plasticizer .....	77
3-4. Manufacture and adhesion properties study of non-solvent EVA emulsion adhesive fod application on PVC film .....	125
Chapter 4 An attainment and contribution .....	148
Chapter 5 A plan for practical use .....	150
Chapter 6 An information obtained from abroad about these research .....	18
Chapter 7 References .....	13

# 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 .....	11
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	14
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	16
제 1 절 수성비닐우레탄을 사용한 무-포름알데히드 보드용 접착제의 접착 물성 연구 .....	16
제 2 절 변성 비닐계 접착제를 이용한 무-포름알데히드 보드 제조 및 VOC 방산 거동과 물성 연구 .....	36
제 3 절 무가소제 타입 및 친환경 가소제를 사용한 친환경PVAc 에멀전 접착제의 제조 및 물성 연구 .....	77
제 4 절 PVC film 접착용 무용제 EVA에멀전 접착제의 제조 및 물성 연구 ..	125
제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도 .....	148
제 5 장 연구개발 성과 및 성과 활용 계획 .....	150
제 6 장 연구개발 과정에서 수집한 해외과학 기술정도 .....	152
제 7 장 참고문헌 .....	153

## 제 1 장 연구개발과제의 개요

현대 사회에서는 실내환경에 대한 관심이 크게 증가하고 있고 특히 주택의 구조나 사용되고 있는 건축 재료는 크게 바뀌어 왔다. 신축·개축 후의 주택, 사무실 등에서는 냉·난방, 단열 등 에너지 절약 대책의 이유로 실내공간의 고기밀화가 되어가고 있다. 또한 실내공간내의 내장재, 가구 등에서 다양한 화학물질이 사용됨에 따라 화학물질의 방산에 의한 실내공기 오염으로 거주자들에게 나타나는 다양한 건강이상 증상에 대해서 보고되고 있다. 이처럼 실내공기오염의 중요성은 인간이 실내에서 생활하는 시간이 하루 중 90% 이상을 차지하고 있으며, 실내공기질 (Indoor Air Quality, IAQ)은 재실자들의 건강에 직접적으로 영향을 미치지 때문이다.

실내공기오염을 가져오는 주된 요인으로 목질재료로 제조된 건축자재와 가구를 들 수 있다. 오늘날 이용되고 있는 실내장식용 목질복합재료는 합판, PB (Particle board), MDF (Medium Density Fiberboard), 목재마루판 및 집성목의 제조에는 반드시 접착제가 이용되고 있고 여기서 이용되는 접착제의 대부분에 포름알데히드 및 유기 용제 환경 호르몬 물질이 다량 포함되어 있다

특히 목재를 이용한 합판 및 섬유판, 파티클보드 등은 요소나 멜라민 등의 포름알데히드 수지를 사용하여 제조하는데, 유리되는 포름알데히드로 인하여 신축 주택이나 새 가구 구입 시 많은 건강 장애를 입히고 있다. 포름알데히드 수지는 완전 반응 시 고분자화 되어 인체에 무해하나 요소, 멜라민 수지 등과 완전 반응하지 못하고 남아있는 포름알데히드가 가구 및 전자재에 그대로 적용되게 되면 인체 유해성이 크다는 사실은 널리 알려져 있는 사실이다. 특히 최근 들어 실지로 시장에서 새집증후군이나 친환경 건축자재 사용에 관한 인식이 높아지면서 환경친화형 제품에 대한 강한 요구가 이루어지고 있으나 여전히 작업 공정상의 기술적인 문제와 다양한 접착 작업성을 충족시킬 수 없다는 점, 그리고 원가 상승 등의 문제로 인하여 대부분 포름알데히드를 재료로 사용하고 있는 실정이다.

현재 포름알데히드를 사용하는 수지로도 어느 정도 방산량을 줄이는 수준까지는 되어 있으나 이는 여전히 방산량이 있는 것은 사실이고 측정 조건의 부정확성 등에 의해 실지로 방산되는 양이 올바르게 평가되지 못하고 있는 형편이다. 이로 인해 여전히 포름알데히드를 재료로 사용하는 보드나 합판은 수지제조공정 및 보드, 합판 제조 공정, 전자재로 사용되고 나서도 많은 문제점을 안고 있는 것이 사실이다. 이에 비포르말린계 수지를 사용하여 합판이나 보드류를 원가 상승이 크게 없는 한도 내에서 경제성을 확보하여 제조할 수 있다면 이는 바람직하고 획기적인 개발이 될 것이며 가장 천연적이고 친환경 자재인 목재가 환경 파괴의 주범으로 지목받고 있는 현실이 많이 개선될 것이고 보다 활발히 목재 부산물을 활용할 수 있는 계기가 될 것이다.

또한 이런 보드류 외에 일반 목재의 접착에는 주로 널리 알려진 수성 초산비닐수지계 접착제가 사용되고 있는데 초산비닐수지계 단독으로는 점도의 의존성이 크

고, 동절기 저온에서 점도 상승 및 작업성이 악화되는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 프탈레이트계 가소제를 사용하고 있는데 이 프탈레이트계 가소제는 환경 호르몬 유발 물질로 이미 선진국에서는 그 사용량을 규제하고 있어 국내 시장에서도 이에 대한 대비가 필요한 실정이다. 이에 프탈레이트계 가소제를 첨가하지 않으면서도 초산비닐수지 에멀전의 단점을 없애고, 작업성, 내열성, 내수성, 저장안정성, 접착성능이 우수한 목재용 접착제의 개발이 꼭 필요한 상황이다.

이외에도 목재 단독이 아닌 점점 다양화 되고 있는 기능성 소재와 PVC 복합소재 등을 목재와 함께 접착하는 경우와 일반 접착제에서 얻을 수 없는 고 내수성, 내열성, 내구성 등을 필요로 하는 고기능성 접착제의 경우에 아직까지는 필요로 하는 접착력, 물성, 작업 및 시공상의 편의성 등의 이유로 유기용제계나 인체에 유해한 화합물을 다량 함유하는 접착제를 주로 사용하고 있는 현실이고 이에 대한 다양한 복합소재와의 접착이 가능하며 유기 용제의 사용 없이 다양한 기능성을 나타낼 수 있는 준구조용 친환경 목재 접착제의 개발이 절실히 필요한 상황이다.

아래표는 유기용제 및 포름알데히드류의 접착제가 사용되는 목질 접착제의 대표적인 예이고 본 연구에서는 이와 같은 제품군을 우선으로 하여 친환경 제품을 개발 대체할 것이다.

또한 친환경 제품으로 대체함으로 인해 발생할 수 있는 원가 상승 요인을 줄이고, 유기용제계, 포름알데히드계 등의 접착제만이 가질 수 있는 다양한 성능, 작업성, 접착력 등을 고려한 제품 개발의 필요성이 있다.

용 도	현 사용 성분	요구 물성
합판 마루 및 가구의 무늬목 접착	포름알데히드 수지계	- 열경화 작업성
합판 및 합판마루 바닥재 제조	포름알데히드 수지계	- Hardness - 저렴한 가격
PB, MDF등 각종보 드류 제조	포름알데히드 수지계	- 내수성, 내열성
목재+PVC sheet Overlay 작업	Toluene등의 VOC 함유	-소수성 film면에서의 weatting 성 및 접착력
목재+film Wrapping용	Toluene등의 VOC 함유	-유기용제계 제품과 동일한 빠른 set time 및 초기접착 등 작업성
합판 마루바닥재등의 차음패드등 복합소재	CR rubber계,우레탄,PVC 수지계등 유기용제형	-각종 복합소재, PET, PP, EVA, PVC류, 금속류, filler 류, 수지류 등이 혼합된 소 재와 목질 재료와의 접착력 - 내수성, 내열성, 내열수성

이외에도 보다 많은 목질 재료의 접착에 사용되는 유해 화합물 포함 접착제들이 있으며 이러한 제품들에는 환경 호르몬 물질인 프탈레이트계 가소제등이 다량 포함되었다. 위 표에서와 같은 대표적인 제품들을 선정하여 우선 대체 한다면 기타 다른 용도로 범위를 넓혀 나가는 것도 충분히 적용 가능하리라 본다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### (1) 세계적 수준

개념정립 단계		기업화 단계	○	기술 안정화 단계	
---------	--	--------	---	-----------	--

1970년대 이후 우레아 수지 등의 포름알데히드계 열경화성 수지 접착제를 사용한 합판, 보드류로 제작한 가구와 주택 등의 일부에서 방출된 포름알데히드가 인체에 유해함이 알려지면서 포르말린 공해 문제가 세계적으로 대두되었고 이로 인해 접착제에서 비포르말린계 목재용 접착제의 연구가 많이 이루어지며 촉매경화형 등의 변성 초산비닐계 에멀전, 이소부텐-무수말레인산 수지 및 수성 비닐우레탄계 접착제 등이 개발되어 왔고 이로 인해 미국, 일본, 유럽 등에서는 이미 많은 성과를 거두고 있다. 특히 집성목의 접착에는 대부분 포름알데히드 수지계 접착제를 사용하지 않고 수성 비닐우레탄계 접착제 등이 많이 사용되고 있고 일부 합판 제조용 접착제도 수계 친환경 접착제를 사용한 예가 있다. 그러나 아직까지 보드류 제조에는 적극적으로 응용되고 있지는 않은 상황이지만 수년전에 보드류 제조에 사용될 수 있는 이소시아네이트계 접착제의 개발이 완료된 것으로 알고 있다. 초반에는 포름알데히드계 수지를 대체하기에는 작업성 면에서 부족한 부분이 많았으나 현재는 파티클보드 등의 제조에 있어서 그런 문제점을 대부분 개선한 것으로 조사되어 있다.

또한 탄닌접착제와 대두접착제등은 눈이나 목을 따갑게 하는 등 인체에 유해한 포름알데히드를 방산하는 UF 접착제나 MF 접착제 등을 대체할 수 있다는 장점을 지니고 있고 앞으로 친환경적인 제품을 생산할 수 있는 토대가 될 뿐만 아니라 앞으로 더욱 강화될 환경규제에도 대응할 수 있다. 또한 미래에 석유자원이 고갈되었을 때 기존 석유계 접착제를 대신하여 사용할 수도 있을 뿐 아니라 대두를 이용하기 때문에 지속적인 생산이 가능하여 국제적으로 많은 연구가 진행 되고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 아직까지 탄닌접착제와 대두접착제의 생산비용이 국내에서는 고가이고 생산과정이 복잡하기 때문에 이를 개선할 수 있는 연구가 필요한 실정이다.

또한 목공용 접착제에서 환경호르몬 물질인 프탈레이트계 가소제는 특히 일본에서 강력하게 규제하고 있으며 이미 일본에서는 목공용 접착제로 사용되는 초산비닐계 접착제의 무가소제 타입이 수년전에 개발되어 유통되어 오고 있다.

그 외에도 다양한 소재, 용도, 고기능성의 목재 접착제 분야에서 각종 유기 용제를 사용하지 않아 VOC가 없는 친환경 제품들이 오래 전부터 개발 진행되어 왔으며 이미 많은 성과를 거두고 있는 것으로 알려져 있다. 이는 우레탄계 나 고무 라

텍스계 수성 비닐우레탄계 등 상당히 다양한 방면으로 개발되어 적용되고 있는 중이다.

## (2) 국내수준

국내 보드 제조업체들도 최근의 시장 요구에 따라 포름알데히드 방산량을 줄이는 실험을 지속 진행하고 있으나, 가격이나 설비 등의 문제 때문에 저포름알데히드 수지를 제조하여 보드를 만들어 방산량의 수치를 저감 시키는 정도에 머물고 있으며 해외에서 개발되고 있는 이소시아네이트계 등의 포름알데히드 미방산 에멀전의 개발은 현재 되어 있지 못한 상황이다.

현재 (주)오공에서는 집성목에 사용되는 수성비닐우레탄계 접착제가 개발되어 수출 등 판매되고 있으며 이의 연장선상에서 보드용 접착제에 일부 대체하여 개발이 가능할 것으로 본다.

무가소제 초산비닐 목재 접착제도 국내에서는 아직 개발 출시되지 않은 상황이고 현재 대체 가소제를 사용한 개발이 이루어지고 있으나 저온 특성 및 동계 안정성 접착 강도면에서 제반 물성이 안정화 되지 않은 상황이다.

기타 복합소재 및 고기능성 제품의 수성화는 전반적으로 진행은 되고 있으나 세계적 수준에 비해 미비한 상황이다.

## (3) 국내·외의 연구현황

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
건국대학교	폐식용유를 이용한 비포름알데히드 목재 접착제 제조 기술 개발	대학 연구실 수준의 연구결과에 불과하며, 아직 사업화가 되어 있지는 못한 실정이다.
충남대학교	도축폐기물로부터의 새로운 합성접착제 등에 관한 연구	도축폐기물로부터 친환경 합성 접착제의 제조 가능성을 확인하였지만, 사업화로 의 진행은 되지 못하였다.
Oregon State University	대두박을 이용한 친환경 보드용 접착제 개발	대두박을 이용하여 친환경 보드 접착제를 제조하여 특허를 등록하였으며, 현재 보드관련 회사와의 기술이전에 대한 협상을 진행중이다.



## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 수성비닐우레탄을 사용한 무-포름알데히드 보드용 접착제의 접착 물성 연구

#### 1. 서론

수성비닐 우레탄계 접착제는 Polyvinyl Alcohol 과같이 활성 수소를 그 분자쇄 중에 갖는 고분자의 수용액이나 수분산액에 이소시아네이트 화합물을 가교제로 첨가함으로써 상온에서도 충분히 반응하여 분자간 가교를 생성해 높은 내수성과 내열수성을 발현 한다고 여겨져서 시험되기 시작하였는데 1975년에 "수성비닐우레탄계 접착제" 라는 명칭으로 일본에서 처음 등장 하였고, 1981년에 일본 접착제 공업회(JIA)는 그 명칭을 "수성비닐우레탄계 접착제 (Aqueous Vinyl Polymer - Isocyanate Adhesives for Wood) 라고 규격화 하였다. 초기에는 그 사용량이 30ton 정도였으나 1984년에는 800ton 정도에 도달 할 정도로 늘어났는데, 그 용도로서는 집성재용이 가장 많은 45%, 목질 판넬용이 30%, 합판용이 16%, 그 외가 10%를 차지한다. 이와 같이 이 접착제의 사용이 광범위해짐에 따라 1985년 부터 JIS화되기에 이르렀고 "수성고분자 이소시아네이트 접착제 (Water Based Polymer -Isocyanate Adhesive for Wood) 라고 명명되었다(JIS 6806).

그 조성의 예로는 수용성 고분자로서는 polyvinyl alcohol , 전분, carboxyl methyl cellulose, 단백질 등이 모두 사용 가능성이 있고 또한 수성에멸전 으로서 polyvinyl acetate, 아크릴산 에스테르계, 스티렌-부타디엔계, 아크릴로니트릴-부타디엔계, ethylene- vinyl acetate 등 다양한 고분자 에멸전 또는 라텍스에 충전제, 계면활성제, 분산제등을 혼합한 것을 주성분으로 하는 주제와 toluene-diisocyanate (TDI), diphenylmethane-4,4' -diisocyanate(MDI) 등 1분자 중에 2개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 poly- isocyanate 화합물 및 희석제, 안정제 등을 주성분으로 하는 가교제와의 2액으로 주로 구성되어 있다.

본 접착제의 기술적 특징은 수성 에멸전과 수용성 고분자의 수용액 중에 이소시아네이트 화합물을 직접 첨가 혼합하고 이 반응에 의하여 주제중의 직쇄분자가 복하게 가지를 쳐 거대분자를 형성해서 일반 수성 접착제에서는 갖지 못했던 레조시놀 수지에 필적하는 우수한 내수, 내열수성을 가진 조성물을 형성한다는 것이며 이 가교반응은 또한 중성 영역에서도 진행하므로 접착제에 의한 목재의 오염이나 등의 문제가 전혀 없다는 것이다.

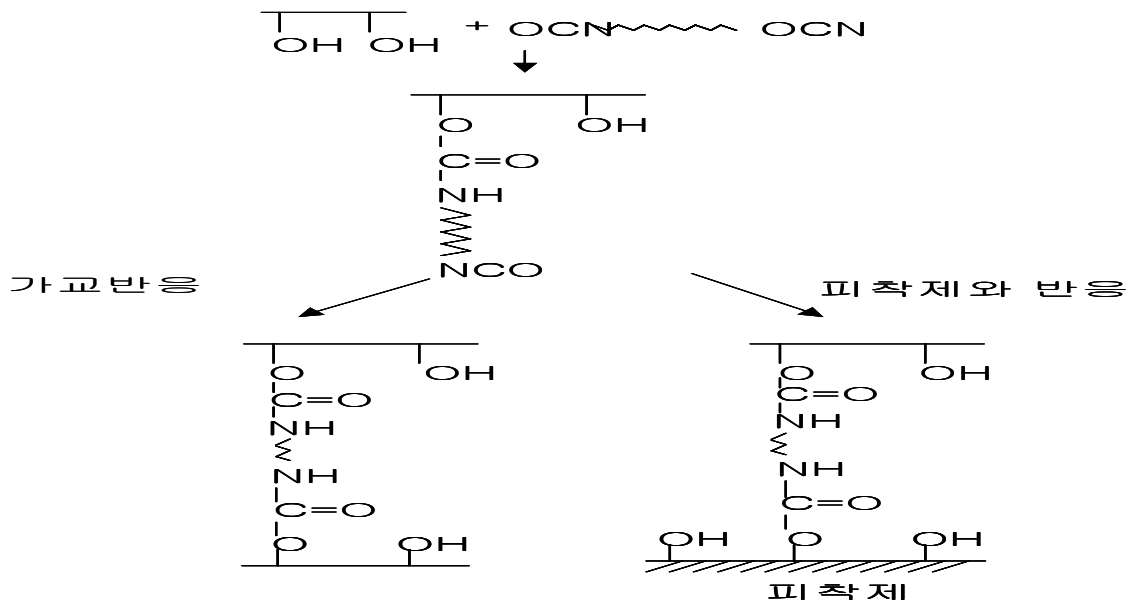


그림 1-1. Polyisocyanate 화합물과 활성 수소를 가진 화합물과의 반응

이제품의 장점으로서는 고분자 수용액, 수성 에멀전과 라텍스의 사용이 가능하다는 것, 포름알데히드의 방출이 없다는 것, 접착제 액이 중성 이라는 것, 높은 내수성을 얻을 수 있다는 것, 주제의 조성, 가교제의 배합에 따라 유연한 것 에서 단단한 것까지 얻을 수 있고, 피착제의 성질에 따라 적절한 내수성, 내구성을 부여할 수 있다는 것, 절단할 때 칼날이 상하지 않는다는 것 등이 있고 단점으로는 주제와 가교제의 2액형 이라는 것, 특히 여름철에 호액의 점도상승이 크고 가사시간이 짧다는 것, 도포막이 건조하기 쉽고, 적치시간을 30분 이내로 할 필요가 있다는 것, 기구 등에 부착해서 경화하면 세척하기 어렵다는 다는 것, 가교제인 이소시아네이트 화합물의 취급에 주의를 요한다는 것, 가격이 우레아 수지의 3배정도로 높다는 것 등이 있다.

그러나 이와 같은 단점을 가지고 있지만 상술한 것과 같이 타수지에서 볼 수 없는 좋은 특성을 가지고 있기 때문에 일본 외에 미국, 캐나다, 독일 등지에서 지속적으로 제조 판매 되고 있다. 또한 주 용도로 개발된 집성재, flush 판넬, 합판, finger joint 등의 목질재료의 접착 뿐 만 아니라 PVC sheet , 합판지등 각종 필름, 플라스틱류, 규산칼슘판, 스텔트판 같은 무기질판, 철판, 알루미늄판, 아연판, 납 등의 금속재료의 접착에도 널리 응용되고 있으며 목공용에서는 목재의 경도( 연질, 경질, 일반용), 작업방법(단시간 압착용, 고주파용 등), 가공품의 용도(구조용, 비구조용 등) 등 요구 목적에 따라서 주제와 가교제의 종류 및 첨가량을 변경하여 다양하게 대응하여 사용할 수 있다..

국내에서 수성 고분자 이소시아네이트 접착제로는 자사의 MPU series 가 수년 전부터 생산되어 각종 집성재용 및 합판, 고도의 내수, 내구성을 요하는 마루바닥재용 및 금속판용등의 접착에 적용되어 국내 및 동남아등지에 시판되고 있다. 본 자

료에서는 JIS, DIN등 집성용이나 고 내열수성 접착제에 주로 적용되어지는 국제 규격에 따라 내수, 내열수성의 측정 방법 및 실제 측정치, 동남아 등지에서 주로 사용되고 있는 접착제들과 자사 제품의 기본 물성 특성 비교, 그리고 자사 제품을 사용하여 접착제의 물성에 영향을 줄 수 있는 각 조건 및 배합 변화에 따라 생기는 접착력 및 가사시간 등의 변화, 그리고 주제의 주성분과 가교제, 희석제의 종류 등의 변화에 따라 발생하는 물성 변화를 측정 하였다.

## 2. 실험방법

### 가. JIS 6806, DIN EN204 D4 규격에 따른 접착력측정

동남아 등과 같이 주로 내열수성을 요하는 목재의 집성작업을 많이 하여 수성 고분자 이소시아네이트 접착제를 주로 사용하고 있는 경우에 일본의 JIS 규격과 독일의 DIN 규격에 의거하여 접착제의 품질 기준으로 삼는다. 자사에서도 이미 수년 전에 이 두 가지 규격을 모두 획득하여 본 접착제를 시판 하고 있다.

#### (1) JIS 6806

JIS 6806 에서는 목재 집성재(laminated wood)용 접착제의 규격을 적용하는데 구조물의 내부 수장에 사용되는 수장용과 강도를 필요로 하는 구조물의 부재로 사용되는 구조용 두 가지 규격으로 나누고 있으며 본 접착제는 구조용에 적합한 규격을 만족하여야 한다. 구조용 집성재 규격은 아래와 같다

- 1] 삶음 박리시험에서 횡단면에 있는 박리율이 10%이하이고
- 2] 동일 접착층에 있는 접착기준 박리길이가 각 길이의 1/3 이하 이며
- 3] 시편으로 블록 전단시험에서 전단강도 및 나무 파단율이 아래표의 수치 이상 일 것
- 4] 삶음 박리 시험은 시험편각 집성재의 목구단면 치수를 그대로 하여 길이 75mm 인 것을 3개씩 만든 다음 끓는 물에 5시간 침지 --> 상온수 1시간 침지 60℃± 3℃ 의 항온건조기에 넣어 18시간 건조 시킨 후 박리율을 계산하여 평가한다.  
[박리율=(횡단면의 박리길이 합계 / 횡단면의 접착층 길이 합계)×100, 이때 박리 길이는 3mm 이상인 것에 대해 측정 한다]

#### (2) DIN EN 204

DIN 규격에서는 DIN EN 204의 목재 접착제 규격에 따르는데 D1부터 D4로 구분하여 D1은 일반 실내 목공용, D2는 약간의 습기 있는 실내의 목공용, D3는 흐르는 물에 단기간 여러번 침적할 수 있는 기후에 노출되지 않는 실외용, D4는 습도

가 높거나 흐르는 물에 장기간 노출된 곳에 사용할 수 있는 실내 수영장이나 샤워  
룸 등을 비롯해 표면 코팅에 의해 보호된 실외용 이렇게 4가지로 분류하고 있으며  
수성 고분자 이소시아네이트 접착제는 그중 D4 인증을 획득하여야 한다.

표 1-1. DIN EN 204 D4의 접착 규격

규격	TEST 방법	접착력(kgf/cm <sup>2</sup> )
D4-7	20℃ 65% 7일 양생후 TEST	> 100
D4-8	20℃ 65% 7일 양생->20℃ 물에 4일 침지후 TEST	> 40
D4-9	20℃ 65% 7일 양생->끓는물에 6시간 침지 20℃ 물에 7시간 침지후 TEST	> 40
D4-10	20℃ 65% 7일 양생->끓는물에 6시간 침지 20℃ 물에 2시간 침지->20℃ 65% 7일 양생후 TEST	> 80

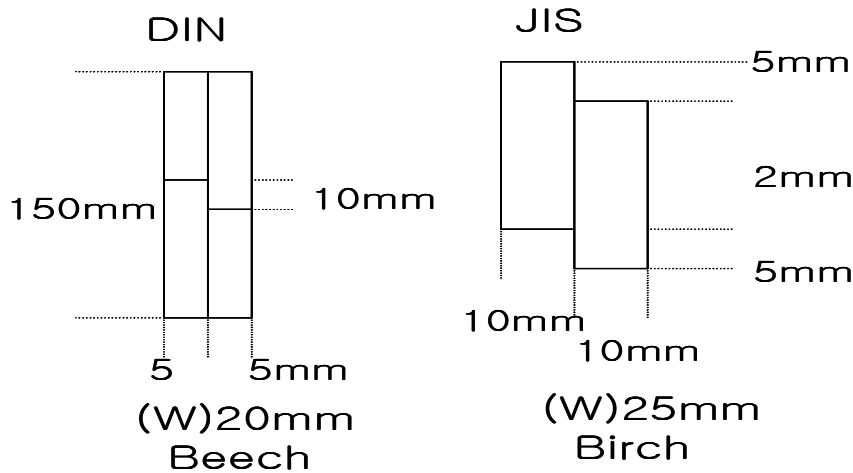


그림 1-2. Test 시편

표 1-2. 접착조건

	DIN	JIS
Adherend	beech M.C.=8% S.G.=0.66	birch M.C.=8% S.G.=0.66
Spread Volume	300 g/m <sup>2</sup>	
Close Assembly Time	5-7 min at 20°C	
Cold Press	12 kg/cm <sup>2</sup> 60 min at 20°C	
Aging	7 days at 20°C	

### 3. 결과 및 고찰

위에 상술한 DIN EN 204규격에 의하여 실제 접착력을 측정하였는데 우선 포름 알데히드계 수지중 가장 우수한 내수, 내열수 접착력을 발현한다고 알려진 레조시놀 수지와 자사 수성 고분자 이소시아네이트계 접착제인 MPU-500 (주제)/ HH-50 (경화제)을 사용하여 동남아 등지에서 주로 접착하는 집성목 수종 별로 접착력을 비교 측정하여 표1-3에 나타내었는데 표에서 보이는 바와 같이 수성 고분자 이소시아네이트 계 접착제가 레졸시놀계 수지에 필적하는 접착강도가 나옴을 확인할수 있고, 표 1-4에는 동남아 지역에서 주로 사용되는 수성 고분자 이소시아네이트 접착제들의 종류별 접착력도 수종에 따라 측정한 결과를 나타내었다.

표 1-3. 레조시놀 수지와 수종별 접착력 비교

	Rubber wood		Mengkulang		Meranti		Nyatoh		Agathis	
	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R
D4-7	198.7	176.2	201.2	197.0	187.1	190.5	198.0	186.8	203.1	201.9
D4-8	69.4	62.5	70.8	67.3	68.8	70.2	65.4	66.3	74.3	69.8
D4-9	85.2	79.4	63.7	54.5	72.5	75.0	72.4	68.9	78.9	69.9
D4-10	101.2	98.9	120.3	111.7	99.0	87.6	103.2	100.7	130.3	121.8

\*\* V : 수성비닐 우레탄 접착제, R : 레조시놀 접착제

\*\* 시험규격 : DIN EN 204 D4

\*\* 수종별 물성 : Rubber wood Density (air dry) : 560 - 640 kg/m<sup>3</sup>  
 Strength group : C  
 Colour : Pale cream with a pink tinge  
 Mengkulang Density (air dry) : 625 - 895 kg/m<sup>3</sup>  
 Strength group : B  
 Colour : Red brown or dark red brown  
 Meranti Density (air dry) : 415 - 625 kg/m<sup>3</sup>  
 Strength group : C  
 Colour : Yellow pink  
 Nyatoh Density (air dry) : 400 - 1075 kg/m<sup>3</sup>  
 Strength group : C  
 Colour : Pink red to red brown

표 1-4. 동남아 지역에서 사용되는 집성용 접착제의 수종별 접착력 비교

	Rubber wood		Mankulang		Meranti		Nyatoh		Agathis	
	1회	2회	1회	2회	1회	2회	1회	2회	1회	2회
MPU-500 (오공)	85.2	80.4	63.7	64.5	72.5	68.9	72.4	70.9	78.9	-
KR-560	84.0	82.5	78.5	78.4	74.3	67.2	85.9	81.3	77.4	-
SBVU30S	49.4	44.6	55.8	60.4	57.1	58.9	55.2	71.0	72.0	-
1984	64.4	42.6	56.8	40.3	60.7	66.1	64.6	70.2	76.1	-
SL-460	67.7	54.7	53.8	36.9	71.8	63.1	83.1	76.2	85.8	-
SL-465	44.4	48.1	49.3	44.8	58.6	68.6	74.1	63.1	70.3	-

\*\* 시험규격 :DIN EN 204 D4-9

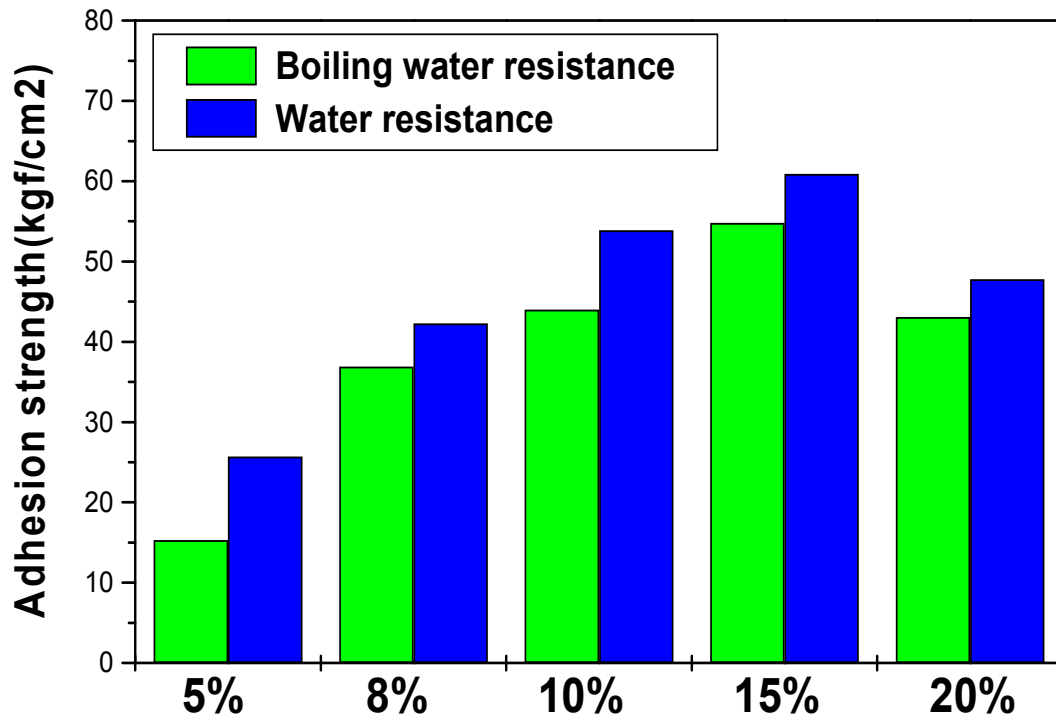
이와 같이 수성 고분자 이소시아네이트계 접착제는 레조시놀 포름알데히드 수지

에 필적하는 접착력 및 내수성 내열수성 내구성 등을 나타내므로 기존에 주로 사용되던 집성용 외에도 보드 합판 제조용 등에 응용 사용될 수 있는 가능성이 많을 것으로 예측이 되므로 이에 관련하여 수성비닐우레탄계 접착제의 Base 변화에 따른 물성 변화라든가 이소시아네이트 경화제의 양에 따른 물성 변화 등 제품의 다양한 물성을 변형 확인해 봄으로써 보드, 합판 제조용으로의 응용 가능성을 찾아 낼 수 있을 것으로 본다. 이에 따라 아래와 같은 다양한 물성 변화를 확인 할 수 있었다.

수성 고분자 이소시아네이트 접착제는 2액 가교형의 제품으로 작업 조건 및 가교제 양등에 의해 최종 접착력 및 제반 물성에 많은 영향을 받게 되는데 그런 조건들을 달리하여 물성의 결과를 측정하였다.

#### 가. 가교제의 배합에 따른 물성 변화

가교제의 첨가량에 의해서 최종 성능이 달라지는데 반드시 소정의 가교제량을 계량해서 배합해야 한다. 가교제량이 적더라도 상태접착력은 나오지만, 내수 내열성은 불충분하게 되며 또 가교제량이 많은 경우는 짧은 시간에 점도가 상승해서 가사 시간이 짧아지지만 성능은 향상된다. 또한 본 접착제는 가교 반응형 접착제 이므로 가교제 배합 후 점차적으로 점도가 상승하고 발포 현상을 일으키며 오래 경과되면 접착 강도도 저하되므로 적당한 가사 시간 이내에 사용할 양만큼을 배합하여 사용하여야 한다. 배합 후 제품의 증점속도는 가교제량과 온도에 비례하므로 여름철 사용에 특히 주의를 요하며 약간의 발포 시에는 다시 교반해서 사용해야 한다. 본 실험에서는 경화제 양에 따른 내수, 내열수성을 D4규격에 의하여 측정하였고, 또한 경화제 양 및 온도 변화에 따른 제품의 가사 시간을 접착제의 점도 증점도에 따라 측정하여 그림 1-3,1-4.에 그래프로 나타내었다.



\*\* 접착제 : MPU-500 / HH-50  
 \*\* 시험 규격 : DIN EN 204 D,내열수 : D4-8수: D4-7

그림 1-3. 경화제 배합량에 따른 내수,내열수 접착력

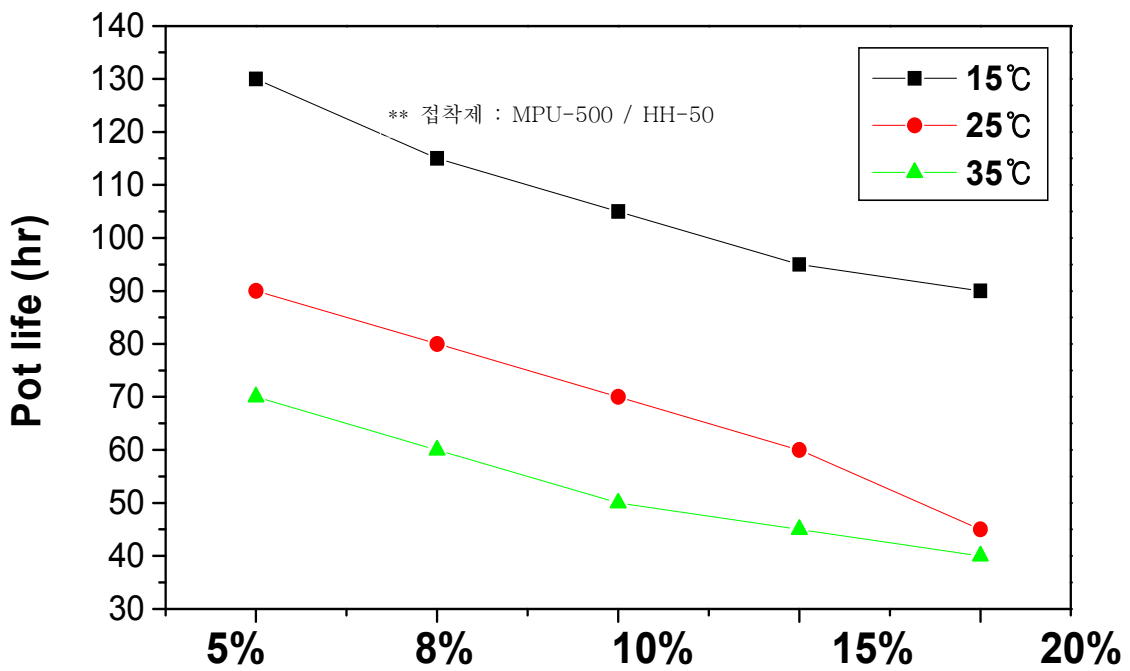


그림 1-4. 경화제 배합량에 따른 가사시간



## 나. 도포량 및 퇴적 시간

도포량은 접착제의 종류, 퇴적시간, 실온 등에 따라 적절한 도포량을 설정해야 한다. 도포량이 적은 경우에는 퇴적시간 중에 접착제가 건조해서 접착불량의 원인이 되고 지나치게 많은 경우에는 압착 시 접착제가 배어 나와서 문제를 야기 시킬 수 있다. 수성비닐우레탄 접착제는 막의 형성이 빠르므로 한번 건조한 후에는 압착해도 원하는 접착 강도를 얻지 못하는 경우가 있으므로 적절한 퇴적시간이 필요하다. 본 접착제의 표준 퇴적시간은 15분에서 30분 정도 이나, 각 작업장에 따라서 온도, 습도, 피착재의 기공도, 풍량 등 조건이 다르므로 건조 접착 불량을 일으키지 않도록 적절한 도포량 및 퇴적시간을 조정하여 사용해야 한다. 본 실험에서는 KS규격에 의하여 접착제의 도포량에 따른 open time 및 퇴적시간을 측정하여 표 1-5.에 측정치를 표시하였으며, 퇴적시간에 따른 제품의 상태 접착력을 D4규격에 의하여 측정하여 그림 1-5.에 그래프로 나타내었다.

표 1-5. 도포량에 따른 Open Time, 퇴적시간

도포량	Open Time	퇴적시간
80g/m <sup>2</sup>	5분	10분
120g/m <sup>2</sup>	8분	15분
180g/m <sup>2</sup>	12분	20분
250g/m <sup>2</sup>	18분	30분

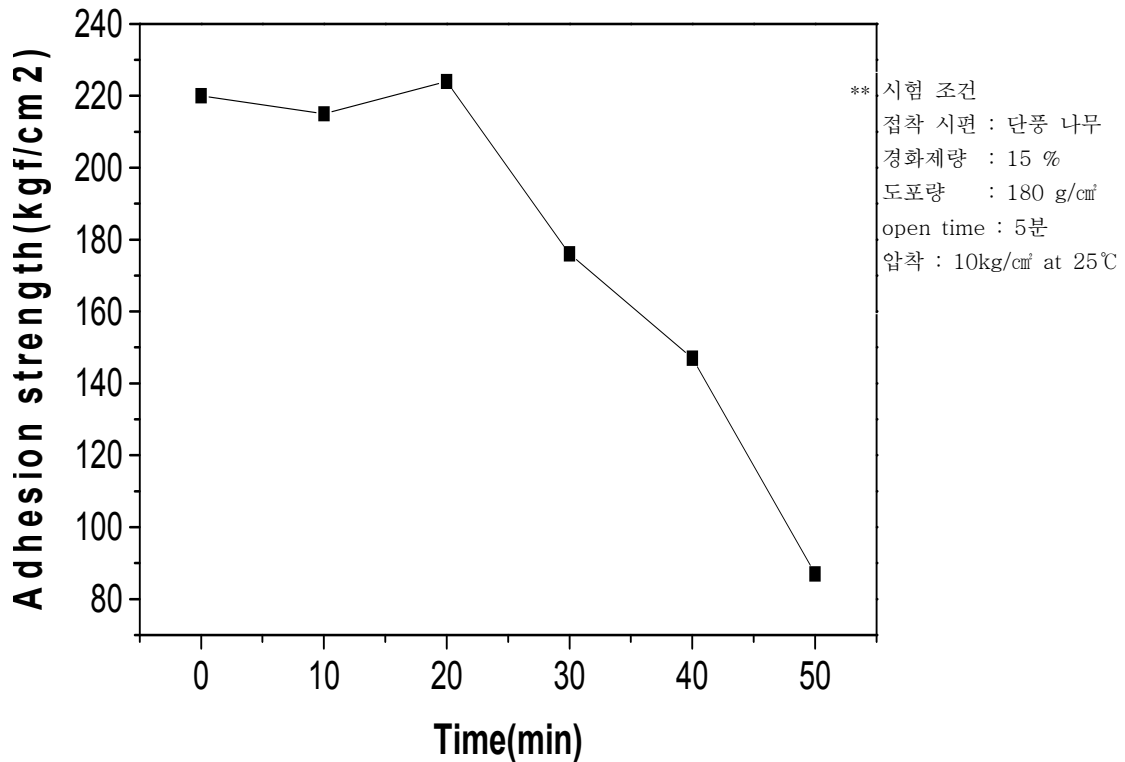


그림 1-5. 퇴적시간에 따른 접착력

수성 비닐 우레탄계 접착제는 목공용으로 친환경 접착제 이면서 포름알데히드 계 수지 중 가장 우수한 물성을 갖는 레졸시놀 계 접착제에 떨어지지 않는 물성을 나타냈으나, 보드 합판용등에 적용을 위해서는 열경화 특성 등 작업성과 가격적인 면이 중요할 것으로 보고 우선 경화제 양에 따른 가사 시간 및 건조시간 도포량에 따른 건조시간 등의 물성을 체크한 결과 이러한 인자들이 제품의 물성에 많은 영향을 실제로 미치는 것으로 보였다.

추후에는 수성 비닐 우레탄계 접착제의 다양한 base에 따른 제품의 물성 변화를 실험해보고 이에 따른 제품의 응용 가능성을 살펴보며 추가적으로 보드, 합판 제조 용에 적합한 열경화 특성 등의 물성과 가격적인 부분을 고려하여 이에 따른 물성 실험 및 보완을 진행할 예정이다.

#### 다. 적용

무 포름알데히드 수지 계는 두 가지의 base를 사용하여 진행하였다. 수성 비닐 우레탄계 접착제를 사용하여 요소 멜라민 수지등과 혼화 하여 친환경성을 높이고 물성을 올리는 방법, 그리고 열경화성 변성 비닐 수지를 합성하여 협동기관인 서울대에서 에서 아미노계 수지를 소량 혼화하여 배합 보드를 제조 하는 실험으로 진행하였다.

(1) 수성 비닐 우레탄계 수지 혼화

MDF 용 요소 수지 및 멜라민 수지와 합판용 멜라민에 수성 비닐 우레탄계 (오공 MPU제품/HH 경화제)를 혼화하여 접착력 및 내수성 등 물성을 확인하였다. 포름알데히드 수지에 수성비닐우레탄계를 소량 혼합한 경우와 반대의 경우를 테스트하여 상태 및 내수 물성 등을 확인하여 포름알데히드 계 수지의 물성 및 친환경성 개량 가능성을 확인하고 수성비닐우레탄계 수지에 포름알데히드 계 수지를 소량 혼합하여 친환경성 개량 및 열경화성 개량을 확인하였다.

표1-6. MDF용 요소수지에 MPU 혼합 TEST

	SAMPLE A	SAMPLE B	SAMPLE C	SAMPLE D
Urea 수지	200	200	200	
MPU 500		20	60	200
HH10		3	9	30
점도	79cps	130cps	300cps	30000cps
2시간후 점도	65cps	80cps	280cps	75000cps
지축건조	45분	26분	31분 25초	20분 20초
완전건조	3시간 5분	2시간 42분	2시간 5분	29분 30초
접착력1	28.6	23.4	19.3	135.2(45%)
접착력2(상태)	44.4	23.4	39.2	179.3(80%)
접착력3(내수)	X	X	X	295.9(40%)
접착력4(열압)	25.6	89.8	37.4	294.0(20%)
접착력5 (열압,내수)	X	X	X	279.0(30%)

수성 비닐 우레탄계 수지와 우레아 수지는 상용성 이 양호하게 잘 섞였으며 수성 비닐 우레탄계 수지를 많이 혼화 할수록 건조 시간이 짧아짐을 확인 할 수 있었고 접착력이 현저히 증가함을 알 수 있었다 이는 열압과 냉압 으로 비교 하였는데 우레아 수지는 냉압 접착력이 현저히 저하 되었다. 그러나 본 실험의 목적은 열압 에 있으므로 열압 상태 접착력이 중요하며 이도 수성비닐 우레탄계가 많을수록 증가하고 특히 내수성의 경우 우레아 수지 자체는 너무 약해서 수성 비닐 우레탄계에 비해 많이 떨어짐을 알수 있었다. 그래서 우레아 수지를 주로 하고 수성 비닐 우레탄계 수지를 소량 혼합 할 경우 내수성의 개량은 미비 하였다.

두 번째는 MDF용 우레아 수지와 멜라민 수지를 이용하여 테스트 하였는데 수성 비닐 우레탄계 (MPU500/HH60)을 위주로 하고 멜라민 수지를 소량 혼합 하였다.

표1-7. MPU500에 수지 혼화 물성 TEST

	A	B	C	D	E
건조시간	24.10분	30분	24.45분	22분	19.35분
접착력(상태)	109.95(10%)	248.4(80%)	233.35(80%)	241.7(70%)	163.4(50%)
접착력(상태)	59.55(10%)	180.7(80%)	189.7(10%)	209.4(80%)	185.15(25%)
접착력(내수)	122.35(10%)	76.3(20%)	187.4(30%)	183.55(5%)	151.1(15%)

(%:목과율)

A->MPU500단독

B->MPU500+Urea resin(10%)+HH60(15%)

C->MPU500+Urea resin(30%)+HH60(15%)

D->MPU500+Melamine resin(10%)+HH60(15%)

E->MPU500+Melamine resin(30%)+HH60(15%)

수성 비닐 우레탄계 수지를 위주로 하고 이에 MDF용 우레아 수지와 멜라민 수지를 혼합한 경우 상태 및 내수성이 수성 비닐 우레탄계 수지 단독과 유사하게 월등히 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. 표 1-7은 혼화 제품의 건조시간 및 접착력을 나타내고 아래 그림1-6은 접착강도를 나타내었다.

또한 합판용 멜라민 수지와 수성 비닐 우레탄계 수지를 혼화한 결과 역시 상용성은 우수하며 수성 비닐 우레탄계 수지를 혼합함에 따라 접착력이 증가함을 확인할 수 있었고, 반면 수성 비닐 우레탄계 단독 수지는 경화제 혼화시 가사시간의 제약이 있으나 포름알데히드계 수지 혼화시 가사시간이 현저히 좋아짐을 알 수 있었다. 또한 오픈타임이 길어짐을 알 수 있었다. 아래 표 1-8 과 그림 1-7 에 그 결과를 나타내었다.

표1-8. 합판용 멜라민 수지에 MPU 혼합 TEST

	SAMPLE E	SAMPLE F	SAMPLE G	SAMPLE H	비 고
멜라민 수지	200	200	200		
MPU500		20	60	200	
HH60		3	9	30	(단위 : kgf/cm <sup>2</sup> )
초기점도	95cps	190cps	1100cps	3000cps	
2시간후점도	95cps	140cps	2000cps	8000cps	
4시간후점도	130cps	130cps	2800cps	gel화 됨	
6시간후점도	110cps	150cps	2300cps	X	
8시간후점도	120cps	180cps	3000cps	X	
지축건조	25분 20초	22분 40초	17분 45초	15분 30초	
완전건조	3시간 55분	3시간 15분	47분 10초	25분 40초	
접착력1	14.6	19	49.7	111.2(20%)	
접착력2	23	19.5	79.1	131.0(10%)	접착후 10min후 press
접착력3	15.1	20.1	43.2	98.2(40%)	접착후 20min후 press
접착력4	7.8	9.4	35.9	30.8	도포후 10min후 press
접착력5	2.3	7.6	17	10.1	도포후 20min후 press
접착력6	11.6	11.4	24	157.4(20%)	120℃, 5min가열
접착력7	5(-1)	8.9	14.5	140.1(30%)	120℃, 5min가열
접착력8	10.5	6	19	15	120℃, 5min가열
접착력9	8.3	6.5	16.2	13.2	120℃, 5min가열

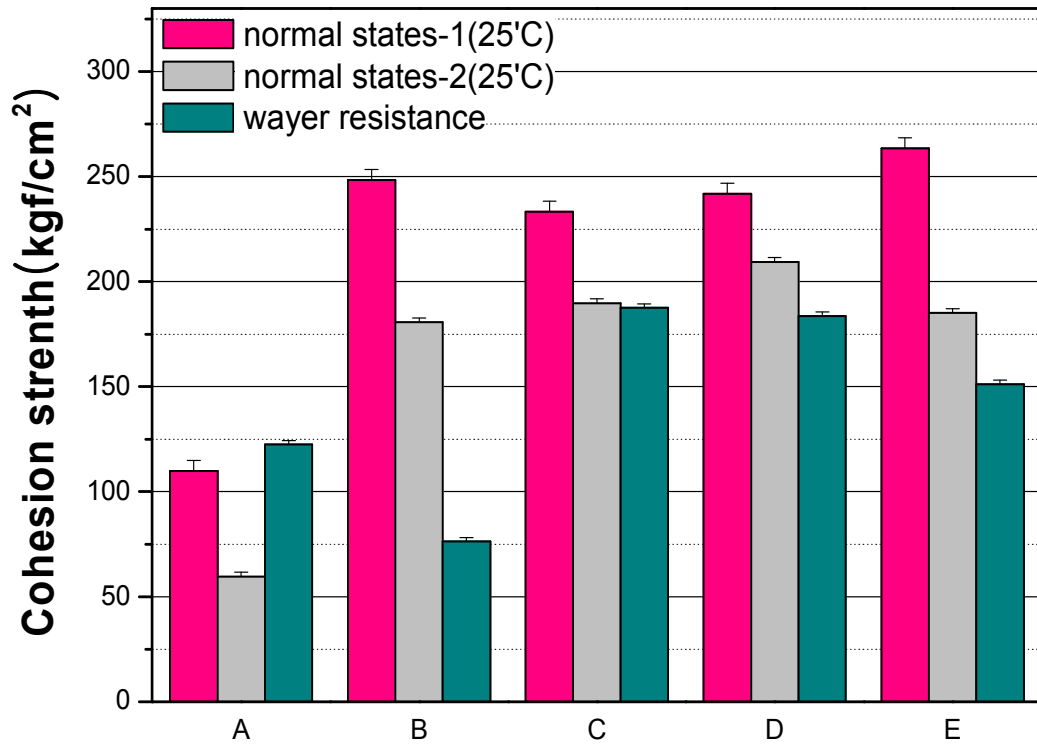


그림 1-6. MPU500 수지 혼합시 상태 및 내수 접착력

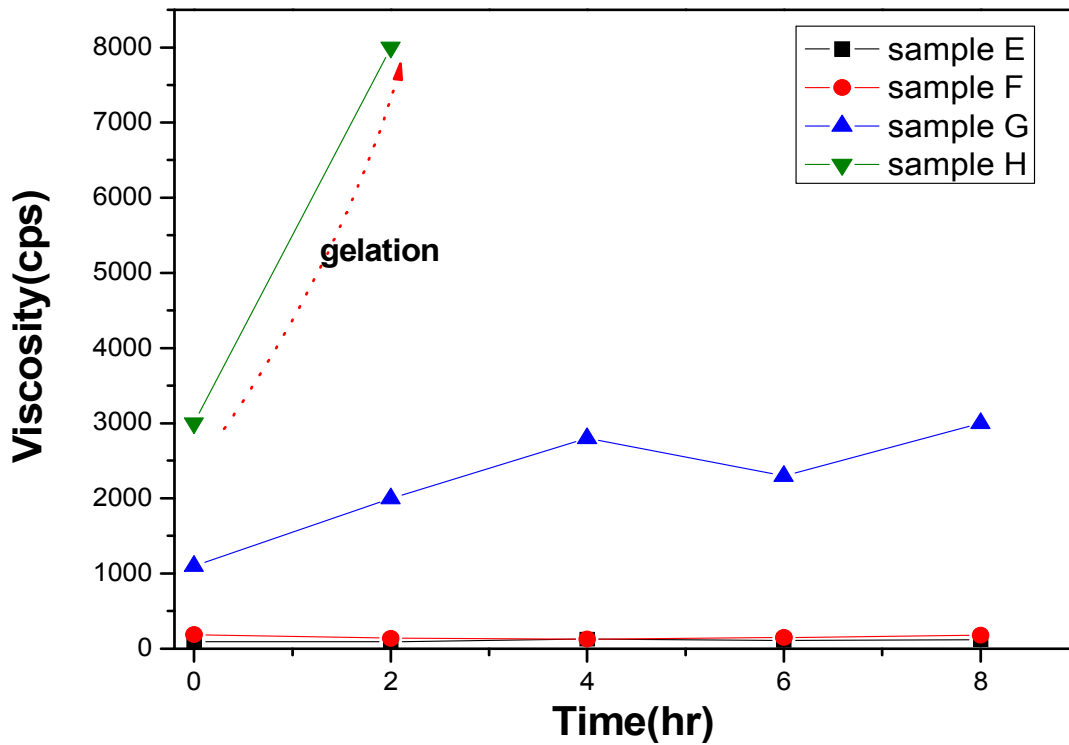


그림 1-7. 합판용 멜라민 수지에 MPU 혼합시 시간당 점도 변화.

합판용 멜라민 수지와 수성 비닐 우레탄계 수지를 멜라민 수지 위주에 수비 우레탄 소량 혹은 그 반대의 경우로 혼합한 경우 역시 수성 비닐 우레탄계 수지가 혼합된 경우 접착력, 내수성 등은 현저히 우수하며 멜라민 수지혼화에 따라서는 가사시간 및 오픈타입 열경화성이 우수함을 확인할 수 있었다.

표1-9. 멜라민수지/MPU500 접착력

	냉압	냉압,내열수	열압	열압,내열수
멜라민수지단독	75.8	X	25.4	X
멜라민수지+MPU500(10%)+HH 60(15%)	37.7	X	50.8	X
멜라민수지+MPU500(30%)+HH 60(15%)	74.2	3.1(-2)	86.5	15.7 (-4)
MPU500+멜라민수지(10%)+HH 60(15%)	161.8(20%)	47.8	188.7(55%)	34
MPU500+멜라민수지(30%)+HH 60(15%)	153.4(40%)	52.2	166.1(65%)	22.3
MPU500+HH60(15%)	154.1(10%)	57.4	202.4(50%)	45.3

접착력 kgf/cm<sup>2</sup>

경화제는 MPU500에 15% 사용

냉압 : 1 hr cold press, 24hr 양생

열압 : 120 °C 항온기 15min

내열수 1 hr press, 하루 양생 후 100°C 2hr, 후 상온수 1hr

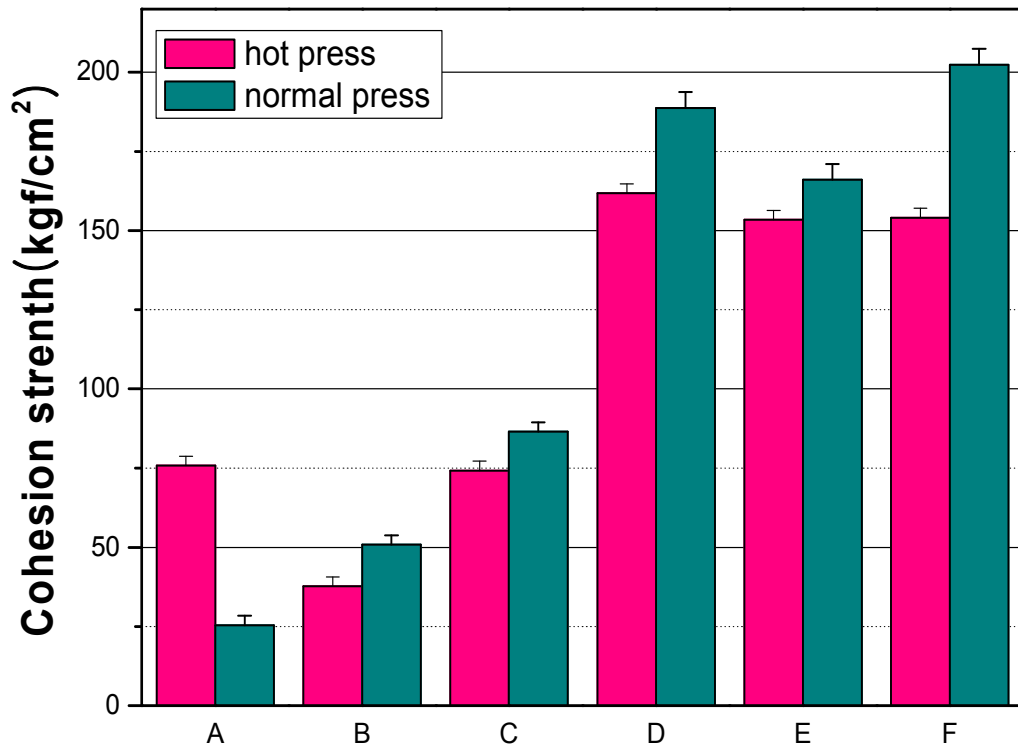


그림 1-8. 멜라민수지/MPU500 냉압 및 열압시 접착력 P30. 표1-9 참조

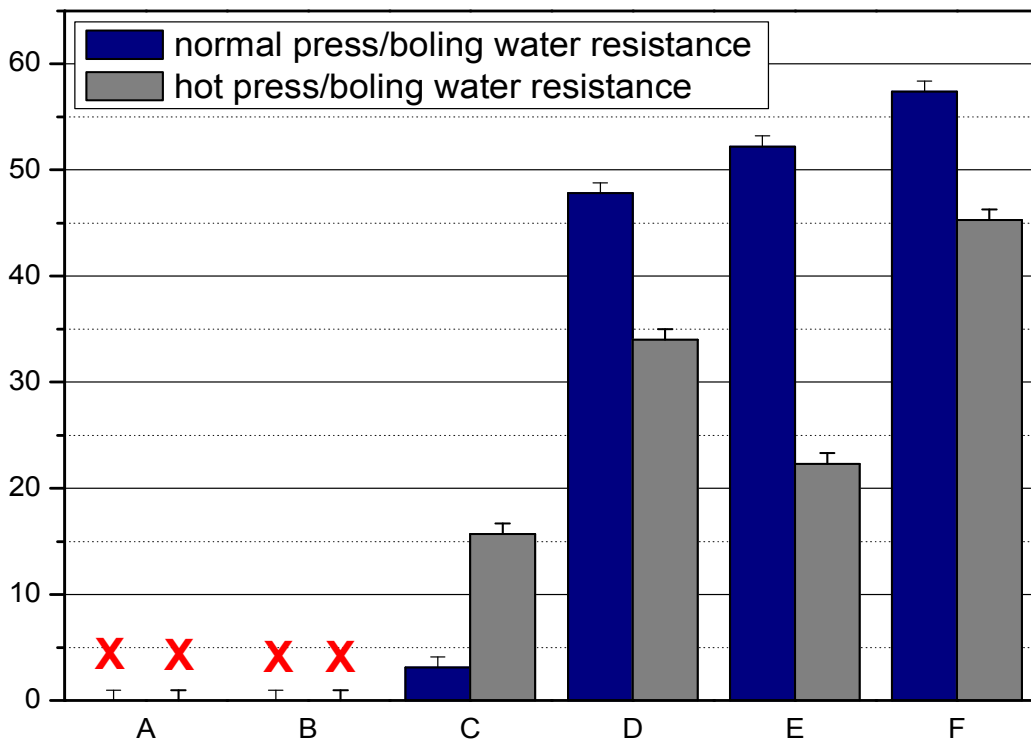


그림 1-9. 멜라민수지/MPU500 냉압 및 열압시 접착력 P30. 표1-9 참조



표1-10. 멜라민수지/MPU500 냉압 초기접착력

	1hr	2hr	3hr	4hr
멜라민수지단독	23.5	24.9	30.7	15.4
멜라민수지+MPU500(10%)+HH 60(15%)	23.1	37.1	30.4	23.5
멜라민수지+MPU500(30%)+HH 60(15%)	36.1	53.8	36.5	36.1
MPU500+멜라민수지(10%)+HH 60(15%)	104.7	88.5	132.3(15%)	99.5(10%)
MPU500+멜라민수지(30%)+HH 60(15%)	97.2(5%)	94.9(10%)	119.7(15%)	62.1(5%)
MPU500+HH60(15%)	106(10%)	106.2(5%)	113.2(10%)	90.4

\* 접착력 kgf/cm<sup>2</sup>

\* 1hr cold press 후 양생시간 경과별 접착력 test

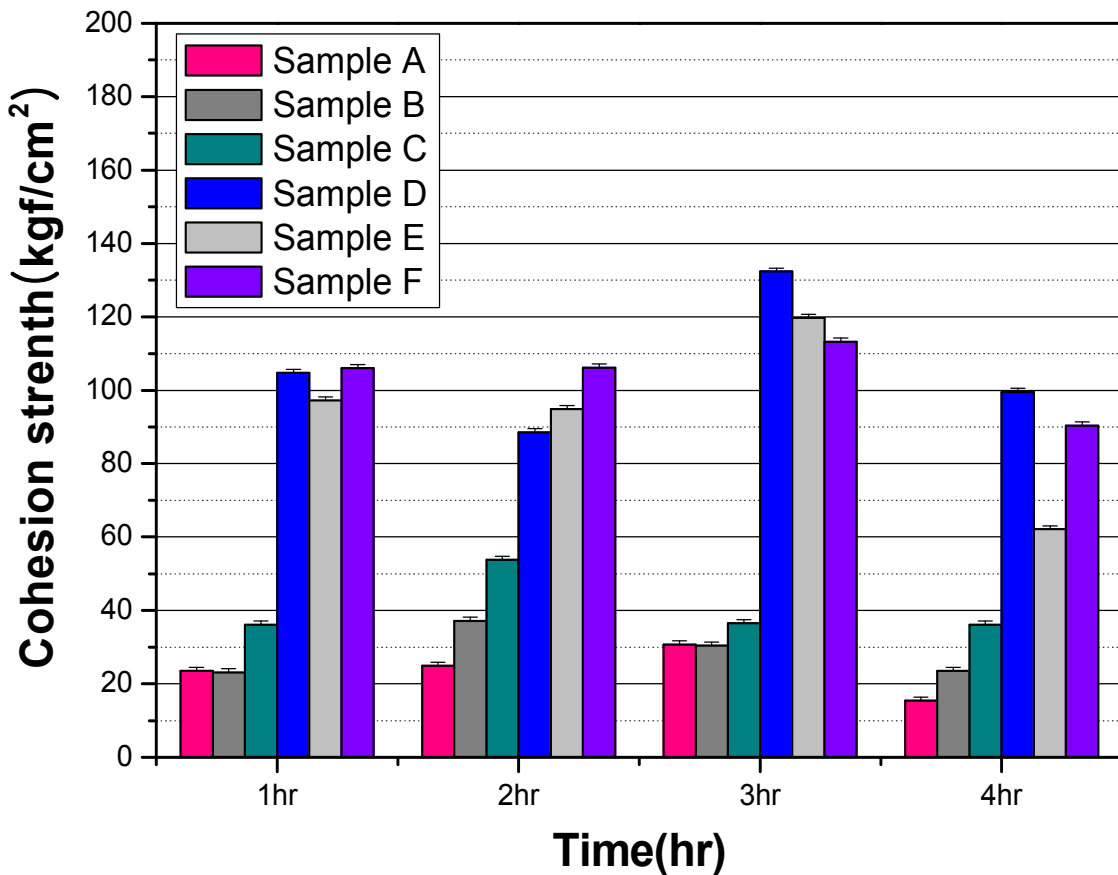


그림 1-10. 멜라민수지/MPU500 냉압 초기 접착력

초기 접착력 역시 수성 비닐 우레탄계 접착제의 양이 많이 혼화 할수록 우수한 결과를 나타내었다. 그림 1-10 은 초기 접착강도 표시한 그림이다.

표1-11. 합판용 적용

	상태	준내수
멜라민수지단독	13.9	3.22
멜라민수지+MPU500(5%)+HH60(15%)	14.4	11.04
멜라민수지+MPU500(10%)+HH60(15%)	16.8	11.55

접착력 kgf/cm<sup>2</sup>

경화제는 MPU500에 15% 사용

접착 시편 3mm 합판 각 11시험편 : KS 합판 접착제 규격에 의거 제작

준 내수 접착력 : 60 °C 3시간

그러나 수성 비닐 우레탄계 접착제의 가격이 높은 점을 고려하여 수성 비닐 우레탄계를 최소한 혼합하였을 때의 물성 및 준내수 접착력 결과를 확인하였다. 이럴 경우 친환경성은 추가적인 방법으로 개량을 요하며 수성비닐우레탄계 소량으로도 내수 물성은 현저히 좋아짐을 확인할 수 있었다.

## (2) 변성 비닐계 열경화성 수지 합성

포름알데히드계 수지에 대체하여 아래와 같이 변성 비닐계 열경화성 수지를 가교 모노머를 사용하여 합성하였고 이를 협동기관에 의뢰하여 포름알데히드 수지와 혼합하여 보드 제조 실험을 진행하였다.

### (가) 재료

PVA(Polyvinyl Alcohol, 폴리비닐알코올)는 중합도 2400, 2000 및 1700의 검화도 88%(제품명 P24, P20, P17)와 중합도 2200의 검화도 98%(제품명 AH22)을 중선택하여 사용할 수 있고, Emulsifier(유화제)는 polyoxyethylene nonylphenyl ether HBL=17.8 및 12.3인 제품을 사용하였다. Monomer(단량체)로는 vinyl acetate monomer(초산비닐단량체), 99.5% 순도를 가진 Junsei chem. 제품을 사용하였고, 열가교성 단량체로는 n-methylol acryl amide를 사용하였고, 개시제로 ammonium persulfate(APS, 98.0%, Junsei chem.)를 사용하였다.

### (나) 합성

교반기가 설치된 반응기내에 물250g를 넣고 PVA P17을 13g, P20를 9g, 유화제(HBL=17.8)를 0.7g 넣는다. 교반속도를 130rpm으로 유지하면서 반응기내의 내용

물을 80℃까지 올려서 용해한다. 내용물의 완전용해 후 APS를 넣고 초산비닐단량체 220g과 n메치롤아크릴아마이드 8.8 를 4시간에 걸쳐 dropping하면서 반응을 진행한다. 반응완료 후 50℃이하로 냉각한다

(다) 기본 물성

O-kong D3 adhesive is containing film forming agent for working at lower temperatures and for avoiding "chalking"

Rheology: nearly "newtonian"

Storage stability: approx. 6 months;even at higher temperatures

Solids content:	48 +/- 1%
pH:	3 - 4
Viscosity Brookfield:	9500 +/- 1000 cps (LVT) 12 rpm
Minimum film forming:	~ 4 degr. Ctemperature

이와 같이 합성한 수지를 사용하여 협동기관에서 실제 보드를 제조 확인 하였다.

#### 4. 결론

수성비닐 우레탄계를 MDF 및 합판용 우레아 및 멜라민 수지와 혼합할 경우 상용성이 상당히 우수하며 열경화성, 가사시간, 오픈타임, 가격적인 면은 아미노 수지가 많을수록 양호해지고 내수성 접착력 및 물성은 수성 비닐 우레탄계가 증가할수록 우수해짐을 알 수 있었다.

이 제품들은 상호간에 소량을 혼합하여도 상호 물성이 우수해지며 즉 아미노 수지에 수성비닐우레탄을 소량 혼합하여도 합판 제조시 내수성이 우수해 지고, 수성비닐 우레탄계 수지에 아미노 수지를 소량 혼합하여도 오픈타임, 가사시간, 열경화성등이 양호함을 확인 할 수 있었다.

그러나 수성 비닐 우레탄계 접착제는 가격이 비싼 편이라 가격적인 면에서 문제가 있고 2차년도 까지는 포름알데히드계 수지와의 혼화 TEST를 주로 진행하여 포름알데히드 방산을 줄이기는 하나 완전히 없애지는 못했다. 그러나 그 내열성 및 내열수성 등 물성 면에서는 포름알데히드계 수지보다 월등한 효과를 나타내어 물성 보완용으로 소량 혼합 사용이 가능할 것으로 보인다.

또한 변성비닐수지계 열경화성 수지를 합성하여 제조한 제품의 접착력 및 열경화성등이 양호하므로 이를 이용하여 2차적인 무포름알데히드 보드 제조용 실험을 실제 보드 제조에 적용 하도록 협동기관인 서울대에 제품을 제공하여 나온 결과를

토대로 아미노 수지를 혼화하지 않는 방향으로 2절에 진행하였다.

2절의 변성비닐계를 이용한 무포름알데히드 보드계 접착제 실험을 통하여 아미노 수지계를 전혀 사용하지 않으면서 기존 보드의 물성을 높이면서 가격을 최소화하고 친환경화 하는 방법을 연구하여 pilot 작업을 진행하고 실제 보드 시제품 제조를 진행하였다.

## 제 2 절 변성 비닐계 접착제를 이용한 무-포름알데히드 보드 제조 및 VOC 방산 거동과 물성 연구

### 1. 서론

현대사회에서의 가장 큰 관심은 주택의 구조나 건축 재료의 친환경성이다. 이러한 변화는 목재산업의 경우도 예외는 아니다. 하지만, 이들 원료로 사용되는 목재 파티클 이나 목재섬유를 이용하여 목질판상재료를 제조하는 데는 필수적으로 사용되는 접착제는 주로 formaldehyde계 접착제가 사용되고 있다. (Kim *et al.* 2005)

목질판상재료 사용량의 증가는 formaldehyde계 접착제에서 발생하는 formaldehyde 방산 문제를 야기 시켰고 최근에는 인체에 유해한 여러 가지 휘발성 유기화합물 (VOC: volatile organic compound)의 방산이 문제시 되고 있다. (S.K. Brown. 1999)특히 최근에 들어서 신축·개축 후의 주택, 사무실 등에서는 냉·난방, 단열 등 에너지 절약 대책의 이유로 실내공간의 고기밀화가 이루지고 있으며 실내 공간 내의 내장재, 가구 등에 다양한 화학물질이 사용됨에 따라 화학물질의 방산에 의한 실내공기 오염으로 거주자들에게 나타나는 다양한 건강 이상 증상에 대해서 보고되고 있다. 이에 따라 우리나라에서는 2003년 4월 제238회 임시국회에서 “다중이용시설 등의 실내공기질 관리법”이 통과됨에 따라 그동안 방치되어 왔던 아파트, 도서관, 터미널, 상가, 공동주택 등의 실내에서 발생하는 formaldehyde와 휘발성 유기화합물 (VOCs) 등 인체에 해로운 오염물질에 대한 규제가 이루어지고 있다. 이로 인해 목질 복합재 산업 전반에 걸쳐 사용하는 접착제에서 발생하는 formaldehyde 방산량을 줄여야 하는 문제가 발생하고 있는 실정이다.(이 등. 2003)

### 2. 실험방법

#### 가. 재료 및 제조

##### 2차년도

파티클보드 (PB)제조에 사용한 목질 파티클은 E사에서 분양받은 재생 파티클을 사용하였다. PB 제조 시 수지는 Urea-Formaldehyde (UF) 수지와 (주) 오공에서 제공받은 변성 비닐계 접착제를 사용하였다.

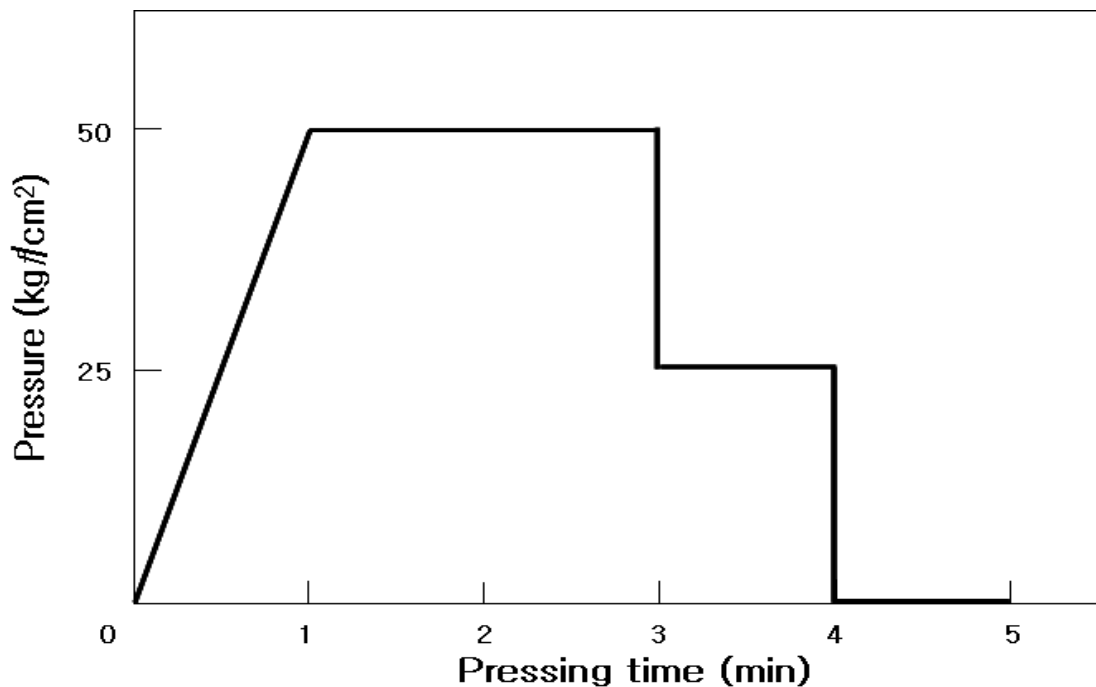
UF 수지와 변성 비닐계 접착제의 혼합비(wt%)는 200:0, 180:20, 140:60, 100:100의 4종류로 실험을 진행하였다. UF 수지와 변성 비닐계 접착제의 수지율(solid content)은 각각 52%와 50%를 나타내었으며 목질 전건 중량에 대하여 10%를 사용

하였다. 경화제 및 왁스는 10% Na<sub>4</sub>C 수용액과 파라핀 에멀전을 사용하였으며, 수지와 파티클 혼합 시 첨가하였다. PB는 단층 보드를 제작하였으며 보드 제조 시 압력은 Figure 1과 같이 50 kgf/cm<sup>2</sup>, 25 kgf/cm<sup>2</sup>, 0 kgf/cm<sup>2</sup> 으로 각각 3분, 1분, 1분씩 가하였고 온도는 180 °C을 유지시켰다. (Kim *et al.* 2006)

### 3차년도

목질 파티클은 E사에서 분양받은 재생 파티클을 사용하여 파티클보드를 제조하였으며, 수지는 (주)오공에서 제공받은 변성 비닐계 접착제(MPU)와 polymeric methylene diphenyl diisocyanate (pMDI)를 사용하였다. 계면활성제로 Sodium lauryl sulfate(SLS)을 사용하였다.

실험은 변성 비닐계 접착제와 pMDI를 100:0, 97:3, 93:7, 90:10, 85:15, 80:20의 혼합비(wt%)에 따라 진행하였다. 그리고 pMDI 질량에 1.5%의 SLS를 첨가하였다. 변성 비닐계 접착제와 pMDI, SLS의 수지율(solid content)는 각각 50%와 97%, 30%를 나타냈다. 그리고 실험 비교대상으로 UF수지를 이용한 파티클보드를 제작하였는데, 사용된 UF의 수지율은 52%, 경화제 및 왁스는 10% Na<sub>4</sub>Cl 수용액과 파라핀 에멀전을 사용하였다. 모든 종류의 파티클보드는 단층 보드로 제작하였으며 보드 제조 시 열압 조건은 그림 2-1과 같이 180 °C에서 50 kgf/cm<sup>2</sup>, 25 kgf/cm<sup>2</sup>, 0 kgf/cm<sup>2</sup> 으로 각각 3분, 1분, 1분으로 진행하였다. (Kim *et al.* 2006)



## 그림 2-1. Hot-pressing schedule

### 나. 보드의 성능시험

제조된 파티클보드를 한국 산업규격 KS F 3104(파티클보드)에 의거하여 보드밀도, 함수율, 휨과괴 계수(MOR), 박리강도(IB)를 측정하였다.

### 다. 구조분석 및 열적특성

#### (1) FTIR-ATR을 이용한 구조분석

FT-IR은 유기 또는 무기 화합물의 분석을 통하여 물질의 물리, 화학적 성질(분자구조, 결합에너지)과 미지 시료에 대한 정보를 얻을 수 있기 때문에 물질의 정보 파악에 사용되는 분석 장비이다. 적외선 영역의 빛이 시료에 입사되어 시료와 상호작용한 뒤 나오는 빛의 투과율이나 반사율을 측정하여 시료의 특정 결합의 진동모드에 의한 빛의 흡수선을 측정한다. 시료의 특정모드의 세기나 peak 이동에 따라 시료의 특성을 알 수 있다.

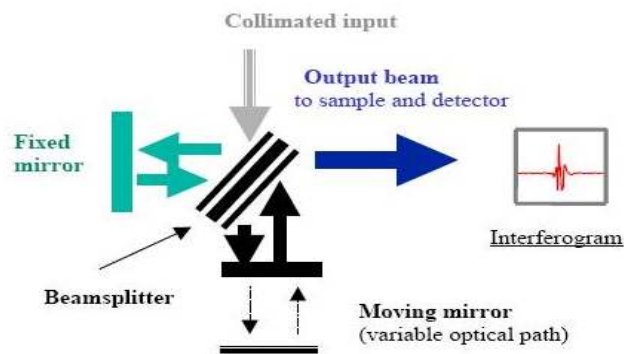


그림 2-2. Schematic diagram of the FTIR-ATR

변성 비닐계 접착제와 pMDI를 비율에 따라 혼합한 후, 파티클보드의 제작온도와 같은 180°C 오븐에서 3분간 건조하였다. 실험은 JASCO 6100 FT-IR를 이용하여 진행하였다. 시편의 분석조건은 650~4000  $\text{cm}^{-1}$  wavelength 구간에서 4  $\text{cm}^{-1}$  resolution으로 32번 스캔하였다. FT-IR을 이용하여 경화된 접착제에서 변성 비닐계 접착제와 pMDI 사이의 화학적 구조를 분석하였다. (Kim *et al.* 2005, I.S. Elashmawi *et al.* 2003)

## (2) TGA를 이용한 열적특성 변화 측정

TGA는 열에 의한 시료의 화학적, 물리적 변화로 생기는 무게 변화를 시간과 온도에 따라 분석하는 기기이다. 보통은 온도에 따른 무게 감소를 주로 측정하지만 무게 증가도 측정할 수 있다. TGA 내부에는 micro balance가 장착되어있다. 이 micro balance가 온도와 시간에 따른 시료 질량의 증감을 나타내며, 적외선 센서를 통해서 나타나게 된다. TGA를 이용하여 시료의 온도에 따른 무게변화로 열안정성을 측정할 수 있다.

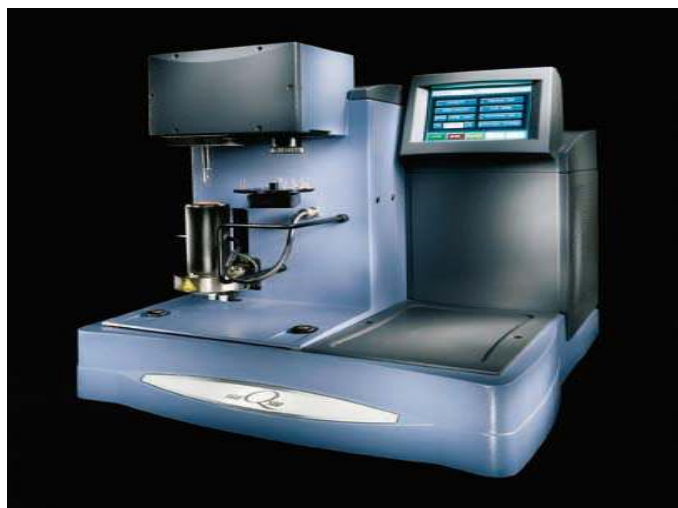


그림 2-3. Thermogravimetric analysis

pMDI의 비율에 따라 혼합된 변성 비닐계 접착제를 180°C에서 3분간 오븐에서 경화한 후, 실험은 TA instruments의 TGA Q500을 이용하였다. 10~13mg의 시료를 25°C에서 600°C 온도범위에서 승온 속도 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 조건에서 열안정성을 측정하



였다. (Kim *et al.* 2006)

라. 포름알데히드/VOCs 방산 특성

(1) VOC Analyzer를 이용한 VOC 방산 측정

VOC Analyzer는 주로 Toluene, Ethylbenzene, Xylene, Styrene 4가지 방향족 탄화수소 가스를 측정하기 위한 휴대용 장비이다(그림 2-4). VOC Analyzer는 초감도 반도체 가스 센서가 장착되어 전형적인 가스 포집기 또는 복잡한 장비 등이 필요 없으며, Abilit 사가 개발한 특수한 컬럼은 4가지 방향족 탄화수소 가스를 분리하는데 사용되고 고해상도의 반도체 센스는 분리된 가스를 검출하게 되어있다.

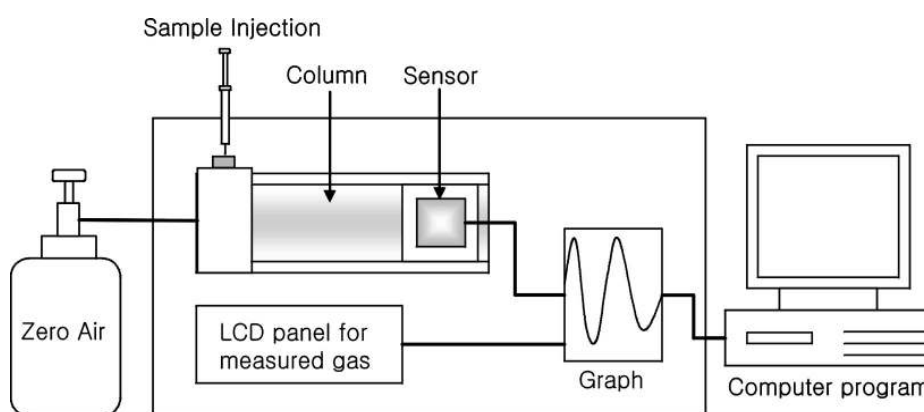
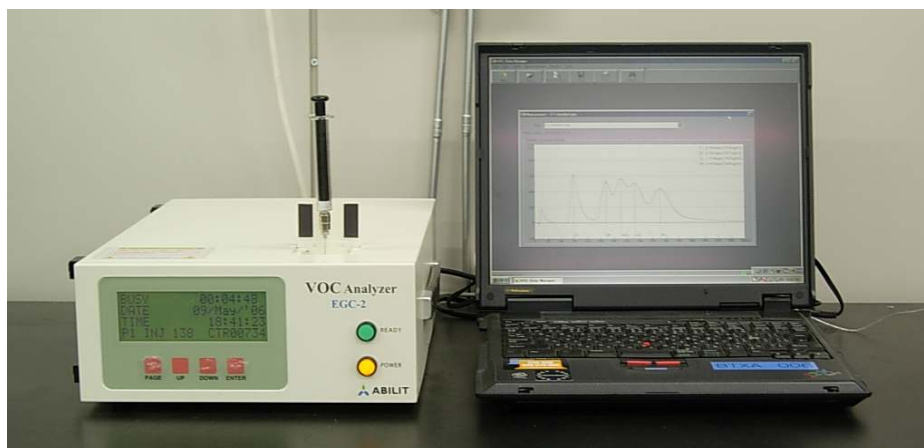


그림 2-4. Schematic diagram of the VOC Analyzer

제조된 파티클 보드를 향한 향습실 (온도  $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ , 습도  $50 \pm 5\%$ )에 15일 동안 보

관하였다. 파티클 보드를 10cm × 10cm 시편으로 절삭 한 후 하루 더 보관 하였다. 그 후, 3L 폴리에스테르 봉지에 각 시편을 넣은 후, N<sub>2</sub>가스로 3번 봉지 안을 정화 시키고 다시 N<sub>2</sub>가스를 채워 넣었으며 빈 폴리에스테르 봉지에 N<sub>2</sub>가스 주입하여 대 조균을 측정하였다. 실린지를 이용하여 폴리에스테르 봉지의 공기를 1, 3, 6, 12, 24, 48, 96시간에 포집하였다. 포집된 공기를 VOC Analyzer에 주입하여 분석했다(그림 2-5). (Kim *et al.* 2006)



그림 2-5. VOC Analyzer method

## (2) Desiccator 법을 이용한 포름알데히드 측정

KS L 2303에 규정하는 내경 240±15mm, 부피 약 11.5 L의 데시케이터 밑부분에 300±1ml의 증류수를 넣은 내경 115±1mm, 높이 60±2mm의 결정 접시를 놓고 지지대를 설치한 후 50mm×150mm의 시험편을 원판의 중앙부분에서 채취하여 그 지지대 위에 설치하였다. 이때 시험편은 전 표면적이 1800cm<sup>2</sup>가 되도록 하였으며 채취된 시험편 은 온도가 20±2℃, 습도 65±5%에서 일주일 동안 전처리를 하였다. 24 시간동안 향 온 항습 조건에 방치한 후 포름알데히드가 포집된 증류수를 아세틸 아세톤-아세트

산 암모늄용액을 사용하여 적정한 후 분광 광도계를 이용하여 포름알데히드 방산량을 측정하였다. (KS M 1998-4)

(3) FLEC을 이용한 포름알데히드/VOCs 방산 측정

FLEC을 이용한 측정 실험의 가장 큰 특징은 간단하면서 단시간에 가능하다는 것이다. 아래의 표2-1.은 FLEC과 20L 소형챔버의 시험 조건을 나타내었다. (KS M 1998-3)

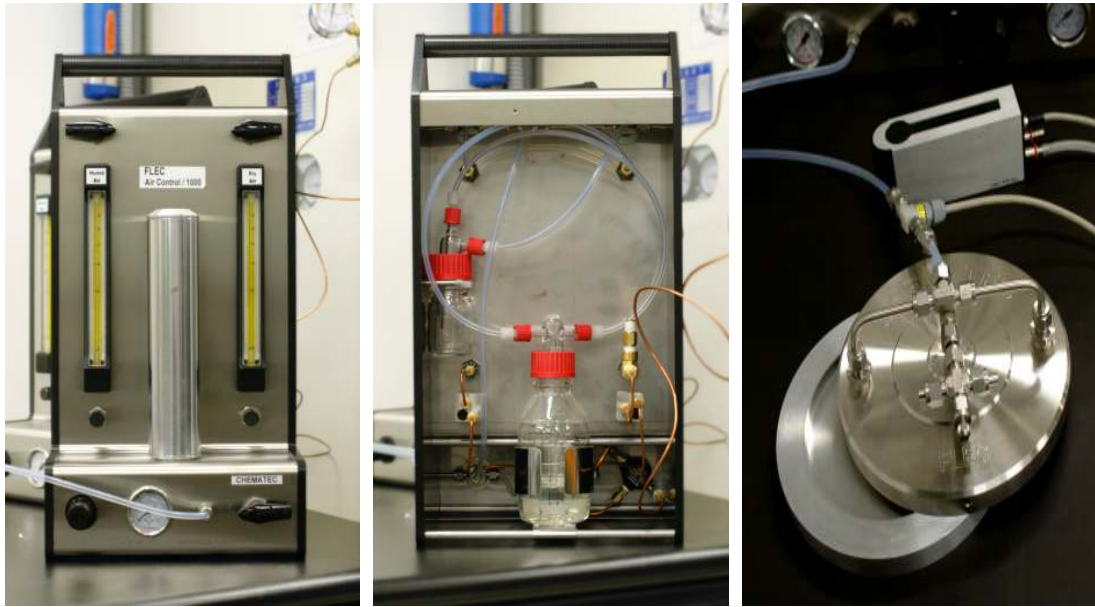
표 2-1. The test condition of FLEC and 20L small chamber.

Test Condition	FLEC	20L Small Chamber (환경부공정시험법기준)
Sample Area	0.0177m <sup>2</sup>	0.0392m <sup>2</sup>
Volume	0.035L	20L
Loading Factor (Area of sample/Volume, m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	505.71m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	1.96m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Air Change Rate(h-1)	428.57/h	0.5±0.05/h
Air Supply (ml/min)	250ml/min	167ml/min
Equilibration Time	sampling after 15-30 minutes	sampling after 7days
Temperature•Humidity	23±2.0°C•50±5%	25±1.0°C•50±5%
Compounds, Sampling Flow and Total Sampling	VOC: 50ml/min, 1.5 L Formaldehyde: 150ml/min, 4.5 L	VOC: 167ml/min, 3.2 L Formaldehyde: 167ml/min, 10 L
Inlet Air	High purity air	Room air
Background Concentration	VOC: 2µg/m <sup>3</sup> TVOC: 20µg/m <sup>3</sup>	VOC: 2µg/m <sup>3</sup> TVOC: 10µg/m <sup>3</sup>
Cleaning Process	Vacuum oven orcleaning by methylene then high purity air for 1 day	Cleaning by pure water then oven for above 15minutes in 260°C
Analysis Method	VOC: GC/MS Formaldehyde: HPLC	VOC: GC/MS Formaldehyde: HPLC

FLEC의 emission cell 내부로의 공기유입과 온습도 조절을 그림2-6에 나타내었다.

특수한 고순도 공기가 급기의 후면(b)을 지나 Dry Air와 초순수를 지나면서

Humid Air로 나뉘어져서 들어간다. 이렇게 유입된 공기는 전면(a)에 있는 Flowmeter에 의해 유량 275ml/min, 습도 50%으로 조절되어진다. 이러한 공기는 (c)에서 볼 수 있듯이 Teflon 관을 통해 FLEC Cell 내부로 들어간다. 온습도가 제대로 유지되고 있는가를 센서가 장착된 펌프가 실시간으로 수치를 나타내므로 즉시 조절이 가능하다. 들어간 공기는 FLEC의 둘레에 있는 관을 통해 그림 2-7처럼 내부로 확산되어 재료 위를 흐르게 된다.



(a) front view of air supply      (b) back view of air supply      (c) FLEC

그림 2-6. Air supply and sampling pump of FLEC

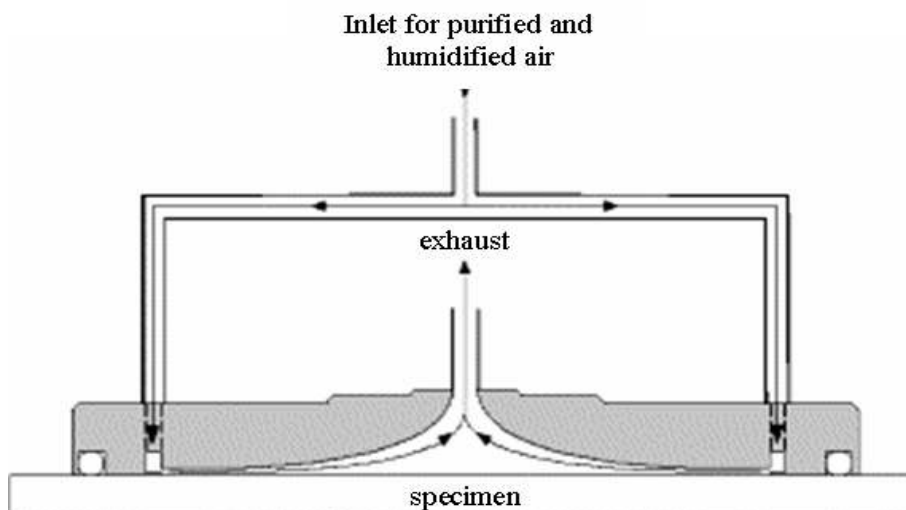


그림 2-7. A schematic showing the flow geometry of the FLEC

휘발성 유기 화합물은 Tenax-TA와 Formaldehyde는 DNPH-cartridge를 이용하는데 오존의 제거를 위해 카트리지 앞에 오존 스크리버를 장착하여 포집하였다. 실험 재료를 emission cell에 세팅하기 전에 온습도가 안정된 것을 확인한 후 실험을

진행한다. 시험 재료를 FLEC아래에 설치한 뒤 30분 정도 고순도 공기를 흘려주는 작업을 한 후 포집을 하였다. FLEC법은 펌프를 이용하여 VOCs와 Formaldehyde를 30분 동안 각각 1.5L, 4.5L를 포집하였다. 총 주입되는 공기의 양은 275ml/min이고 남은 55ml/min은 air outlet을 통해 외부로 방산된다. 포집을 마친 튜브들은 은박지로 감은 후 지퍼 백에 밀봉되어 분석 전까지 4°C이하로 냉장 보관되며 개봉 후 VOCs는 GC/MS로 Formaldehyde는 HPLC로 분석하였다.

#### (4) 20L Small chamber이용한 포름알데히드/VOCs 방산 측정

##### (가) 소형 챔버법의 기본 원리

소형 챔버를 활용한 건축자재의 오염물질 방산시험은 용적 20L의 급·배기 출구를 가진 방산 시험 챔버 내의 공기를 흡착관에 포집·분석하고, 통과한 공기유량 및 시험편의 표면적을 이용하여 시험대상이 된 건축 재료의 단위면적 당 VOCs(휘발성 유기화합물) 및 HCHO(포름알데하이드)의 방산강도를 결정하는 방법이다.

방산시험 챔버는 항상 온도( $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ ), 상대습도( $50\pm 5\%$ ), 환기량( $0.5\text{회/hr}$ )이 일정하게 유지되어야 한다. 방산시험 챔버 내의 공기는 완전하게 혼합되어야 하며, 챔버 출구에서 채취된 시험편의 측정농도는 환기량( $0.5\text{회/hr}$ )을 파악하여 특정시간 t에 관한 표면적당의 화학물질의 방산강도를 계산한다. (R. Funaki *et al.* 2002, A. Afshari *et al.* 2003)

##### (나) 측정 및 분석 장비

###### ① 방산시험 챔버

###### ② 챔버의 형태

방산 시험 챔버는 오염물질의 흡착을 최소화하기 위해 표면을 전해 연마된 스테인리스로 제작되었으며, 용적은  $20\text{L}\pm 5\%$ 이다. 방산 시험 챔버는 난류의 방지와 내부의 공기가 확실하게 혼합될 수 있도록 챔버 하단 부에 다공판을 설치하였으며, 전체에서 부품이 분리 가능하여 부위별로 세정, 가열처리가 용이하도록 하였다. 또한 챔버 내부에 사용되는 시료 고정틀과 패키징재료는 스테인리스와 테플론과 같은 저흡착성 재료를 챔버 바탕농도에의 영향을 최소화하였다.

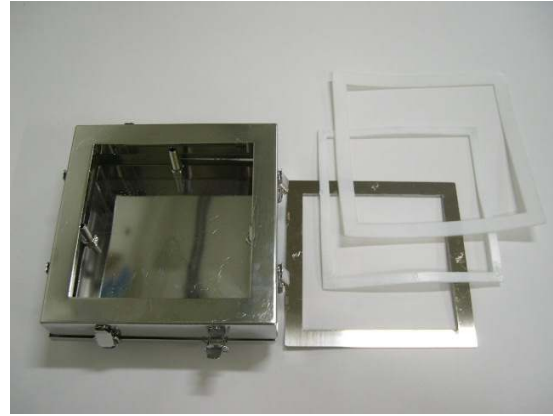


그림 2-8. 20L Small Chamber

㉔ 기밀성

방산시험 챔버는 외기 유입에 의한 오염을 방지하기 위하여 기밀 상태를 유지하여야 한다. 방산시험 챔버 내부는 대기압보다 다소 높은 기압으로 조작하고, 시험 장소에 따라 영향을 저감할 수 있어야 한다. 방산시험 챔버는 아래의 조건 중 한 가지는 만족하면 충분한 기밀성이 있는 것으로 본다.

- 대기압보다 초과압력 1000Pa에서 분당 공기가 새는 양이 방산시험 챔버 용적의 0.5% 미만인 것.
- 공기가 새는 것이 급기량의 5% 미만인 것.

㉕ 공기 공급 장치

방산시험 챔버의 환기회수를 시간 당 0.5회로 연속적으로 조절할 수 있어야 한다. 유량제어장치로는 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하였다.

㉖ 온도, 습도 조절장치

온도의 조절은 방산시험 챔버를 필요 온도로 조절 된 항온조 내에 설치하여 시험하는 방법, 또는 방산 시험 챔버 내부에서 필요한 온도를 유지하는 방법을 사용한다. 상대습도 조절은 공급 공기를 필요 습도로 유지하는 방법을 원칙으로 한다. 온도와 상대습도는 온도·습도 조절 시스템과는 독립적으로 연속적으로 모니터링 할 수 있어야 한다. 방산시험 챔버 내에서 결로가 발생하지 않도록 하며, 물을 직접 분무하지 않도록 주의하였다.

㉗ 적산유량계

방산 시험 챔버 출구에 적산유량이 측정 가능한 Bubble 유량계(SF-2U)를 설치하여 방산 시험 챔버 출구의 유량을 측정하였으며, 이를 통해 정확한 환기횟수가 유지되고 있는지 확인하였다.



그림 2-9. Air controller

㉔ 분석 장비

① VOCs (휘발성 유기화합물) 분석 장비

㉕ 열탈착 저온 농축 장비

표 2-2. Specification of Thermal desorption/Low-temperature Conc. equipment

Company	MARKES
ULTRA TD	100 sorbent tubes
UNITY Thermal Desorber	splitless desorption
Tube	Tenax TA Tube

㉖ GC/MS

표 2-3. Specification of GC/MS

GC	CP-3800
MS	SATURN-2000(ion-trap method)
COLUMN	VF-1(0.25mm×60m×1μm), max column temp : 320℃
carrier gas	He(99.999%)
Injectors	CP-1177 Split/Splitless, 50℃~450℃ isothermal
Valves	column switching application
Mass range	10 to 650u
Scan rate	Fixed at 5600 u/sec
DS102 Pump	Dual stage, rotary vane, oil mist eliminator
Column oven	28cm(W)×66cm(D)×28cm(H)
cool down rate	450℃ → 50℃ in 4.5 minutes

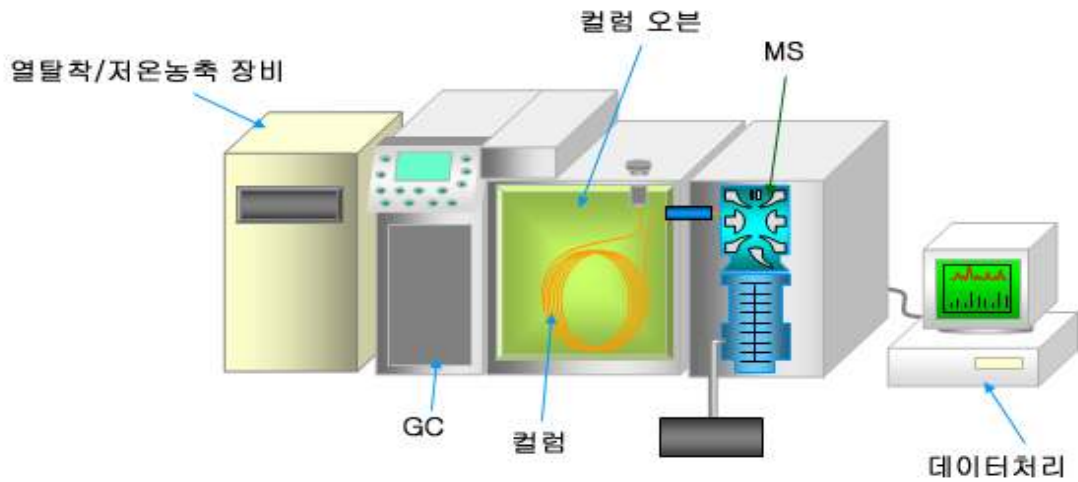


그림 2-10. Schematic of Analytic Instrument



그림 2-11. GC/MS and Tenex TA tube

② HCHO (포름알데하이드) 분석 장비

④ HPLC (고성능액체크로마토그래피)의 규격

표 2-4. Specification of HPLC

Auto sampler	Model410 (Automix sample preparation, VARIAN)
Detector	Model325 (UV/vis 360nm, VARIAN)
Prostar 230 gradient pump	flow range 0.01 ~ 10ml/min
Column	Omnispher 5 C18 column (250mm × 4.6mm)
Tube	OzoneScrubber(WAT054420,waters)+LP-DNPH(21014, Supelco)





그림 2-12. HPLC and DNPH Cartridge

#### (㉔) 측정 및 분석방법

##### ① 측정 방법

##### ㉑ 챔버의 준비

시험 개시 전 챔버 및 시료 틀을 해체하여 에틸 알콜로 1차 세정한 후 초순수(3차 증류수)로 2차 세척한다. 챔버 내부 표면에 잔존하는 VOCs 및 HCHO 등 오염 물질을 탈착시키기 위하여 온도를 260°C 이상 올릴 수 있는 오븐을 이용하여 가열 처리하였다.

##### ㉒ 측정조건

측정 시 챔버 내부의 조건은 실제거주 공간과 동일하도록 하여야 한다. 온도와 습도는 실내에서 재실자가 쾌적함을 느끼는 범위에 준하도록 온도 25°C(오차범위  $\pm 1^\circ\text{C}$ ), 습도 50%(오차범위  $\pm 5\%$ )로 설정하였으며 환기횟수는 시간당 0.5회 (0.167L/min)이었다.

##### ㉓ 공급 공기질과 챔버의 Background 농도

공급 공기의 Background 농도는 방산시험에 영향을 미치지 않도록 하여야 하며, TVOC (총휘발성 유기화합물)의 농도는  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이하 개별 VOC의 농도는  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이하, HCHO (포름알데히드)는  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이하여야 한다. 시료를 방산 시험 챔버에 투입하기 전에 Background 농도가 기준 이하인지 확인한 수 측정하였다.

##### ㉔ 시료보관 및 준비

시료는 화학 물질에 의한 오염, 또는 열과 습기 등에 의한 영향을 받지 않도록 알루미늄 재질의 포장재로 싸고 비닐 Bag에 밀봉하여 항온 항습실에서 시험과 동일한 조건에서 보관을 하였다. 측정을 위해 시편은 고정틀에 맞도록 16.5cm × 16.5 cm의 크기로 자르며, 한 개의 자재 당 2개를 1 set를 준비한다. 알루미늄 재질의 포장재로 싸고 고정틀 내에 테프론 패킹을 넣어 시편의 표면 외 모서리 등에서 오염 물질 방산이 없도록 하였다. 이렇게 측정을 위한 시험편의 준비가 끝나면 챔버 중앙에 위치시키고 챔버의 기밀성이 유지되도록 테프론 패킹과 함께 챔버의 뚜껑을 닫는다.

㉞ 샘플링 방법

Sampling하는 동안에도 환기횟수가 유지되도록 공급유량과 동일한 0.167 L/min으로 TVOC는 18분간 3L, HCHO는 41분간 7L를 포집하였다.

㉟ 결과산출

측정 대상물을 방산시험 챔버에 넣은 후 측정을 시작하는 시간 t에서 방산률 EFa는 다음의 식과 같다. 방산시험 챔버 농도 Ct는 시간 t에서 대상 VOCs와 알데히드류, 혹은 TVOC의 농도를 나타낸다.

$$EFa = \frac{(C_t - C_{tb,t}) \times Q}{A} = \frac{(C_t - C_{tb,t}) \times nV}{A}$$

A : 측정대상물의 면적(m<sup>2</sup>)

Ct : 시간 t에서의 방산시험 챔버 내 VOCs와 알데히드류의 농도(mg/m<sup>3</sup>)

Ctb,t : 시간 t에서의 블랭크(비어있는 챔버) 농도(mg/m<sup>3</sup>)

n : 환기횟수(회/h)

Q : 방산 시험 챔버의 환기량(m<sup>3</sup>/h)

V : 방산 시험 챔버의 용적(m<sup>3</sup>)

② 분석방법

㉠ VOCs(휘7발성유기화합물)의 분석

표 2-5. Analytical condition for VOCs

Items		Analytical condition of VOCs
Split Ratio		10 : 1
Detector		MS(Verian, U.S.A)
Column		VF-1(0.25mm×60m×1μm)
Carrier GAS and Flow		He(99.999%), 1~2m L/min
Temperature program	Initial Temperature	35°C(5min)
	Temperature Program	3°C ↑/min
	Final Temperature	210°C(25min)
transferline Temperature		210°C
Ion trap Temperature		170°C
MS Condition	Mode	EI
	Electron energy	70ev
	Detection mode	TIC(scan), m/z: 35 ~ 350

Tenax TA 흡착관을 넣은 stainless steel 튜브를 가열탈착위치에 넣고, 열탈착 장치인 TD (Markers사)을 이용하여 열탈착 시킨 후 GC/MS를 통해 분석하는 tube 흡착법을 이용하였다. 각 흡착관과 칼럼의 특성에 따라 분석조건이 달라지는데 흡착관은 흡착제의 세기, 농축배수, 활성여부, 소수성, 간섭물질, 온도, 물리적인 힘 등의 특성을 갖고 있으며 다음과 같다. 흡착제의 세기는 시료를 채취/농축할 때 반드시 분석대상물질을 머물게 할 수 있고 탈착할 때 효과적으로 떨어질 수 있는 정도를 의미한다. 농축 배수는 흡착관의 머무름 세기(retentive strength) 즉, 파과 부피(breakthrough volume)에 따라 다르지만, 많게는 100-200 L정도의 대기 시료를 흡착관에 채취할 수 있다. 또한 흡착제는 제조과정에서 미량의 금속과 같은 화학적 활성이 있는 물질에 의해 오염되어 있으므로 활성이 없어야 한다.

표 2-6. VOCs Characteristics of from n-hexane to n-hexadecane

COMPOUND(SYNONYM)	FORMULA	분자량	끓는점 (°C)	녹는점 (°C)
Chloroform (Trichloromethane)	CHCl <sub>3</sub>	119.38	61.7	-63.5
1,2-Dichloroethane (Ethylene dichloride)	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	98.96	83.5	-35.3
Methyl chloroform (1,1,1-Trichloroethane)	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	133.41	74.1	-30.4
Benzene (Cyclohexatriene)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.12	80.1	5.5
Carbon tetrachloride (Tetrachloromethane)	CCl <sub>4</sub>	153.82	76.5	-23.0
1,2-Dichloropropane (Propylene dichloride)	CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl	112.99	96.4	-100.4
Trichloroethylene (Trichloroethene)	ClCH=CCl <sub>2</sub>	131.29	87	-73.0
cis-1,3-Dichloropropene (Trans-1,3-Dichloropropylene)	CH <sub>3</sub> CCl=CHCl	110.97	104.3	-
trans-1,3-Dichloropropene (trans-1,3-Dichloropropylene)	ClCH <sub>2</sub> CH=CHCl	110.97	112.0	-
1,1,2-Trichloroethane (Vinyl trichloride)	CH <sub>2</sub> ClCHCl <sub>2</sub>	133.41	113.8	-36.5
Toluene (Methyl benzene)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92.15	110.6	-95.0
1,2-Dibromoethane (Ethylene dibromide)	BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	187.88	131.3	9.8
Tetrachloroethylene (Perchloroethylene)	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	165.83	121.1	-19.0
Chlorobenzene (Phenyl chloride)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	112.56	132.0	-45.6
Ethylbenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	106.17	136.2	-95.0
m-Xylene (1,3-Dimethylbenzene)	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	106.17	139.1	-47.9
p-Xylene (1,4-Dimethylxylene)	1,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	106.17	138.3	13.3
Styrene (Vinyl benzene)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	104.16	145.2	-30.6
1,1,2,2-Tetrachloroethane	CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	167.85	146.2	-36.0
o-Xylene (1,2-Dimethylbenzene)	1,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	106.17	144.4	-25.2
1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene)	1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	120.20	164.7	-44.7
1,2,4-Trimethylbenzene (Pseudocumene)	1,2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	120.20	169.3	-43.8
m-Dichlorobenzene 1,3-Dichlorobenzene	1,3-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	147.01	173.0	-24.7
Benzyl chloride (Chlorotouene)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	126.59	179.3	-39.0
o-Dichlorobenzene (1,2-dichlorobenzene)	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	147.01	180.5	-17.0
p-Dichlorobenzene (1,4-dichlorobenzene)	1,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	147.01	174.0	53.1
1,2,4-Trichlorobenzene	1,2,4-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	181.45	213.5	17.0
Hexachlorobutadiene (1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene)	C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	260.8	186	-21.0

대부분의 약한 흡착제나 중간 흡착제는 소수성을 갖고 있기 때문에, 습도가 높은(>90%) 시료를 채취하더라도 흡착제의 세기에 영향을 거의 주지 않는다. 흡착제는 그 종류에 따라 고유하게 존재하는 불순물 양에 많은 차이가 있는데 Tenax TA의 경우 0.1~1 ng 정도로 양호한 편이다. Tenax TA를 포함한 대부분의 흡착제는 350°C까지 안정하고, 많은 carbon 흡착제는 훨씬 높은 온도까지도 가능하다. 흡착제를 충전할 때에는 너무 무리한 힘을 가하지 않도록 주의해야 하며, 일단 충전을 한 후에는 심한 충격을 주지 않아야 하는데 Tanax TA의 경우 미세입자가 상당히 많이 만들어지기 때문에 사용하기 전에 체(sieve)로 미세입자를 제거하는 것이 필요하다

다. 표2-6은 n-헥산에서 n-헥사데칸까지 범위의 VOC 물질의 특성을 나타내었다.

㉔ HCHO (포름알데히드)의 분석

① 시료의 전처리

DNPH와 반응하여 형성된 DNPH-카르보닐 유도체는 바이알을 이용하여 HPLC 등급 Acetonitrile 5ml로 추출하였으며 추출액은 갈색 바이알에 담은 후 Teflon cap 으로 밀봉하여 바로 분석을 수행하였다. 추출시의 오염을 막기 위해 모든 유리 기구는 Acetonitrile로 세척한 후 70℃에서 건조하여 사용하였으며 공기 중 노출을 최소화하였다.

② 분석

시료가스의 일정량을 채취하여 시료중의 알데히드류를 2, 4-dinitro-phenylhydrazine (2,4-DNPH 시약)으로 유도체화한 후 아세트 나이트릴로 용출 후 이 2,4-DNPH 유도체를 고속액체크로마토그래프(HPLC)에 도입하여 자외선흡광검출기의 흡수파장 360nm에서 검출되는 크로마토그램의 높이나 면적 등으로 폼 알데하이드 농도를 구한다. 다음 식은 폼 알데하이드와 DNPH와의 반응하여 하이드라존을 형성하는 유도체화 과정을 나타낸다.

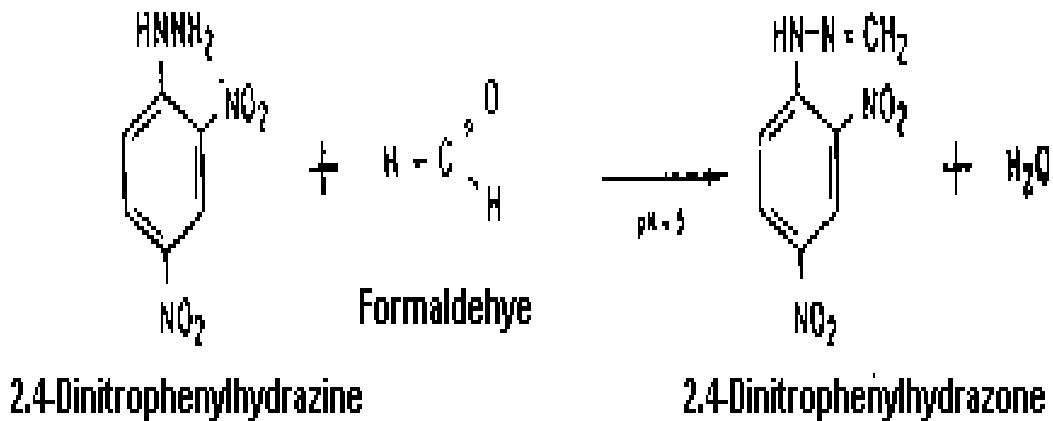


그림2-13.Schematic of derived 2,4-dinitrophenylhydrazone from 2,4-dinitrophenylhydrazine and formaldehyde

HPLC 장치에 이동상을 준비한 후, 분석시스템의 안정을 위해, 최초 분석 전까지 약 20~30 분 동안 펌프를 유량 1.0 ml/min으로 가동하였다. 최초 분석 전 시스템의 안정도의 확인을 위해 적분기(Integrator) 또는 이에 상응하는 장치를 이용하

여 시스템에서 나오는 신호가 평형상태에 이르렀는지를 확인하였다. 시스템이 평형화된 안정상태가 되면 시료를 자동시료주입장치를 이용하여 시료주입용 밸브에 주입하여 분석을 시작하였다.

표 2-7. Analytical conditions for Formaldehyde

Items	HCHO 분석조건
Detector	UV/vis, 360nm
Column	Omnispher 5 C18 column(250×4.6mm)
Mobile phase	ACN/Water(50/50 V/V)
Analysis Time	20min
Injection Volume	20µl
Column Temperature	25℃
Flow Rate	1.0ml/min

### ③ 방산계수 (Emission Factor)

방산 계수 (Emission Factor)는 ASTM D5116에 기술된 바와 같이 계산하였다. 실내 내장재에서 방산되어 나오는 비율을 일반적으로 EF (Emission Factor)와 ER (Emission Rate)로 나타낸다. ER과 EF의 관계는 아래의 Figure 14의 식과 같이 나타낸다.

$$ER = A(EF)$$

- \* ER : Emission Rate (mg/h)
- \* EF : Emission Factor (mg/m<sup>2</sup>h)
- \* A : source area (m<sup>2</sup>)

그림 2-14. Related both Emission Rate and Emission Factor

따라서 ER는 표면적의 넓이가 고려되지 않은 반면에 EF는 단위시간과 표면적의 넓이에 따른 방산량을 나타낸다. 본 실험에서는 방산계수가 적용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

## 가. 파티클 보드의 물리/기계적 특성

### 2차년도

표 2-8은 UF 수지와 MPU 수지의 혼합비에 따라 제조된 PB의 물리/기계적 특성을 나타낸 표이다. 제조된 파티클 보드의 함수율은 혼합비에 따라 3.26 % ~ 4.68 % 정도를 나타내었다. UF 수지를 이용하여 제조된 파티클보드는 열압과정 후 공기 중에 있는 수증기와 경화되지 않은 유리 포름알데히드가 반응하여 강도가 저하되며 이를 방지하기 위해 냉압 (cold press) 과정을 거친다. 따라서, UF 수지의 첨가량이 많은 파티클보드의 경우 미경화된 유리 포름알데히드가 공기 중의 수증기와 결합하여 함수율이 증가한 것으로 사료된다. 이로 인해 밀도 역시  $0.72 \text{ g/cm}^3 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$ 로 UF 수지의 첨가량이 많을수록 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

휨파괴 계수(MOR)는 UF 수지만으로 제작된 파티클 보드의 휨파괴 계수는  $16.89 \text{ N/mm}^2$  를 나타내었으나 MPU 수지를 혼합정도에 따라 17.12, 18.11,  $21.3 \text{ N/mm}^2$  로 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 박리강도(IB)값은 UF 수지에 첨가된 MPU 수지의 혼합비가 0에서 100 으로 증가함에 따라  $1.53 \text{ N/mm}^2$ 에서  $0.75 \text{ N/mm}^2$  정도로 점차 떨어지는 경향을 나타내었다.

일반적으로 파티클보드의 열압공정은 3단계로 구분된다. 1단계는 승압시간 또는 폐쇄시간으로써 열판이 매트표면에 닿을 때부터 일정 예정두께에 도달할 때까지의 시간이며 2단계는 최대압력을 유지하는 시간 그리고 3단계는 매트의 응력완화가 이루어지는 감압시간을 말한다. 파티클 매트를 열압하면 가열된 수증기가 내부압력 경사에 의해 표층으로부터 중심층으로 이동하는 열전달이 이루어진다.

표층의 함수율이 높은 파티클 매트를 고속으로 가압하면, 표층부분은 가소화되어 충분히 압축 경화되지만, 내층부분은 열전달이 늦어짐으로써 압축량이 적어지게 되며, 결과적으로 표층부분은 치밀하지만, 내층부분은 밀도가 낮고 취약한 보드가 만들어지게 된다. 이때는 보드의 내부접착력 즉 박리강도는 낮아지며, 휨파괴 계수는 높아진다.

한편 프레스의 폐쇄시간이 길어지면, 매트가 압축되기 전 표층부분의 접착제가 먼저 경화되기 때문에 표층부분의 밀도가 낮아지고 내층부분은 가소화되어 밀도가 낮아진다. 이때는 보드의 박리강도는 증가하지만, 휨강도는 낮아진다.

즉, MPU 의 혼합비가 증가함에 따라 동일한 열압시간 조건에서 경화속도가 조금 느리게 이루어졌다는 것을 확인할 수 있다. 그로 인해 내부의 경우 열전달이 원활하지 못하여 박리강도가 약해진 것을 확인할 수 있었다. 하지만 표층은 가소화되고 압축경화도 이루어진 것으로 사료되며 또한 MPU 수지 첨가로 인해 파티클보드

의 전체적인 휨강도는 증가하였다. (A. Pizzi. 1983)

표 2-8. Physical and mechanical properties of manufactured particleboard

Mixture ratio (UF : MPU)	Moisture content (%)	Actual density (g/cm <sup>3</sup> )	MOR (N/mm <sup>2</sup> )	IB (N/mm <sup>2</sup> )
200:0	4.68	0.86	16.89	1.53
180:20	3.91	0.86	17.12	1.8
140:60	3.30	0.72	18.11	0.61
100:100	3.26	0.78	21.3	0.75

### 3차년도

지난 실험은 친환경적인 파티클보드 제조를 위해 UF 수지와 MPU 수지를 혼합하여 UF 수지의 사용량을 줄이기 위한 실험을 진행하였다. 하지만 이번 실험은 UF 수지에서 방산되는 포름알데히드를 더욱 줄이기 위해 접착력이 우수하면서 포름알데히드를 포함하지 않은 MPU 수지를 이용하였고, pMDI를 첨가하여 MPU 수지의 강도를 보강하였다. 표 2-9는 제조된 파티클 보드의 함수율과 밀도를 나타냈다. MPU와 pMDI 혼합수지의 비율에 따라 함수율은 3.61% ~ 4.31%를 나타냈고, 밀도는 0.81 g/cm<sup>3</sup> ~ 0.83 g/cm<sup>3</sup>를 나타냈다. UF 수지를 사용한 경우, UF 수지의 비율이 증가함에 따라 파티클보드에 포함된 미경화된 유리 포름알데히드가 공기 중의 수분과 반응하여 함수율이 증가하였고, 이런 이유로 밀도 역시 증가되는 경향을 나타냈다. 하지만 UF 수지 대신 변성 비닐계 수지인 MPU를 이용하면 전체적으로 함수율과 밀도가 균일하게 나타났다. 이는 기존에 문제가 되던 미경화 유리 포름알데히드가 파티클보드에 포함되지 않기 때문에 함수율과 밀도에 영향을 나타내지 않은 것으로 사료된다.

MPU와 pMDI 혼합수지를 이용하여 파티클 보드를 제조하였을 경우, 휨강도는 21.6 N/mm<sup>2</sup> ~ 29.58 N/mm<sup>2</sup>를 나타냈으며(그림 2-15), 박리강도는 0.85 N/mm<sup>2</sup> ~ 1.84 N/mm<sup>2</sup>를 나타냈다(그림 2-16). 전체적으로 pMDI 비율이 증가함에 따라 휨강도와 박리강도가 모두 증가되는 경향을 확인할 수 있었다. MPU와 pMDI 혼합수지를 이용한 경우 UF 수지를 이용하여 파티클보드를 제조할 때 보다 높은 결과 값이 나타났다. MPU 수지로 파티클보드를 제조하였을 경우 UF 수지로 제조된 파티클



보드보다 휨강도는 높고 박리강도는 낮게 나타났다. 하지만 pMDI가 10% 포함된 파티클보드는 휨강도와 박리강도 모두 UF 수지로 제조된 파티클보드보다 높게 나타났다. 이는 pMDI의 이소시아네이트 구조가 목질 파티클 사이에서 반응하여 결합력을 증가시키고, 이 결과 휨강도 및 박리강도를 향상 시킨 것으로 판단되어 진다. (A. Pizzi, 1983)

표 2-9. Physical and mechanical properties of manufactured particleboard

Mixture ratio (MPU : pMDI)	Moisture content (%)	Actual density (g/cm <sup>3</sup> )	MOR (N/mm <sup>2</sup> )	IB (N/mm <sup>2</sup> )
100:0	3.83	0.82	21.6	0.85
97:3	3.92	0.83	23.89	1.07
93:7	3.61	0.81	25.37	1.28
90:10	4.31	0.83	26.43	1.38
85:15	3.62	0.81	27.39	1.41
80:20	3.88	0.81	29.58	1.84

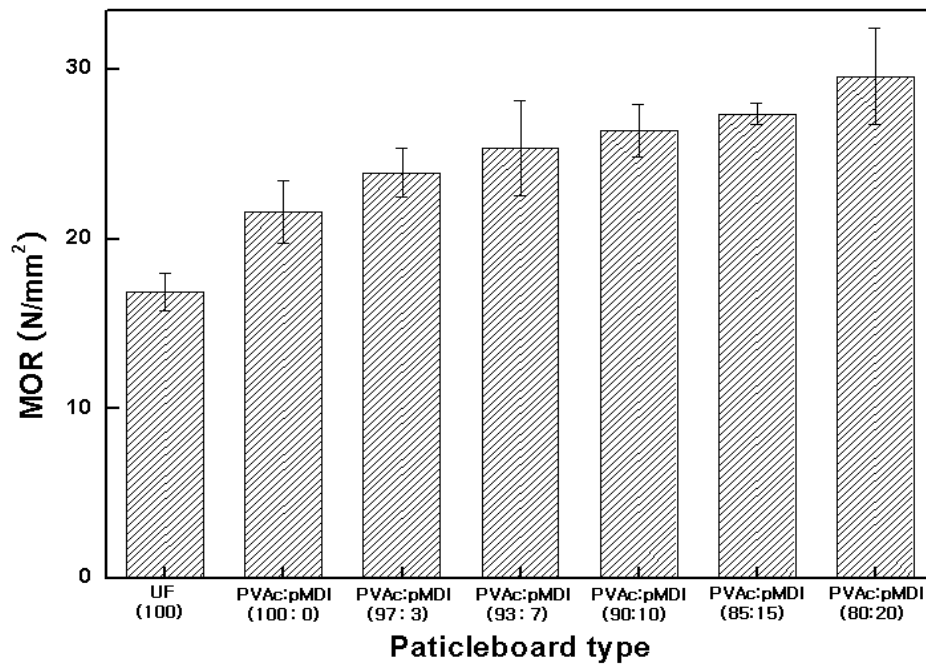


그림 2-15. MOR of particleboard

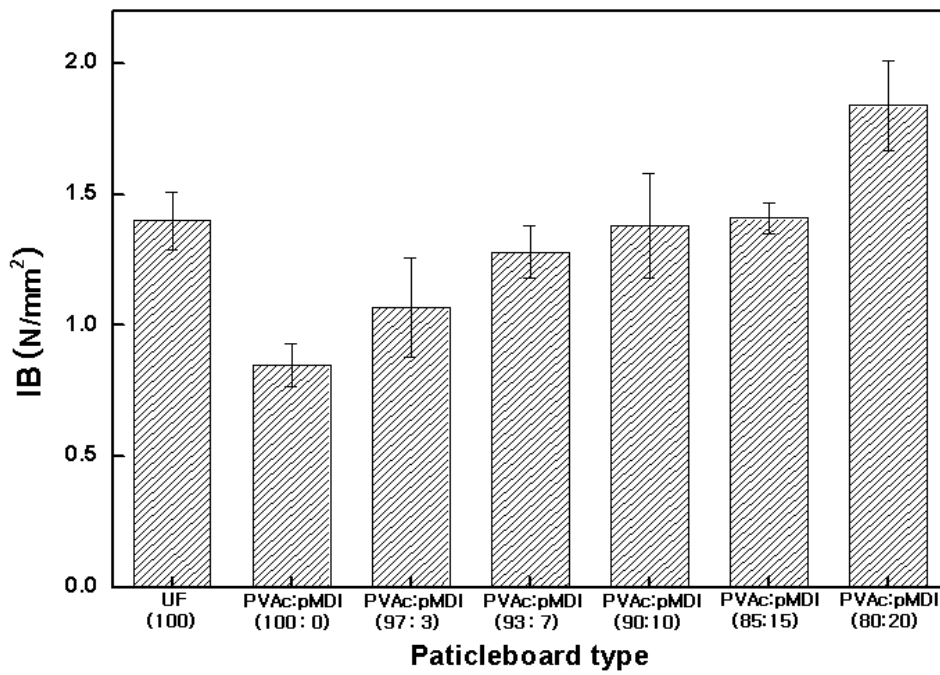


그림 2-16. Internal bond strength of particleboard

## 나. 구조분석 및 열적특성

### (1) FTIR-ATR을 이용한 구조분석

#### 3차년도

MPU와 pMDI 비율에 따른 화학적 구조 차이를 파악하기 위해 실험은 FTIR-ATR을 이용하여  $650\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  wavelength 구간에서 나타는 피크를 분석하여 진행하였다. MPU는 변성 비닐계 수지로 그림 2-17에서  $2925\text{ cm}^{-1}$ 와  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1235\text{ cm}^{-1}$ ,  $943\text{ cm}^{-1}$ 가 나타났으며 각각의 피크는  $\text{CH}_3$ 와  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ,  $\text{CH}$ 를 나타낸다. (I.S. Elashmawi, 2008) 그림 2-18은 pMDI를 나타내는 피크로  $2260\text{ cm}^{-1}$ 에서 이소시아네이트 구조를 나타낸다. 그리고 그림 2-19는 MPU와 pMDI가 80:20으로 혼합수지의 피크를 나타낸 그림이다. 그림 2-19에서는 MPU에서 나타난 변성 비닐계 수지 피크와 pMDI에서 나타난 이소시아네이트 피크가 모두 나타났다. 이는 MPU와 pMDI를 혼합 후, 열경화를 진행하여도 각각의 화학적 구조가 변하지 않고 유지 되면서 파티클 사이의 결합에 영향을 미친 것으로 사료된다. 또한 그림 2-20으로 pMDI 비율이 증가하면서 이소시아네이트의 증가를 확인 할 수 있었다. pMDI에 포함된 이소시아네이트는 MPU와 혼합되어 목질 파티클 사이의 결합력을 증가시켜 물리적 성질 개선에 중요한 요인이라 사료된다.

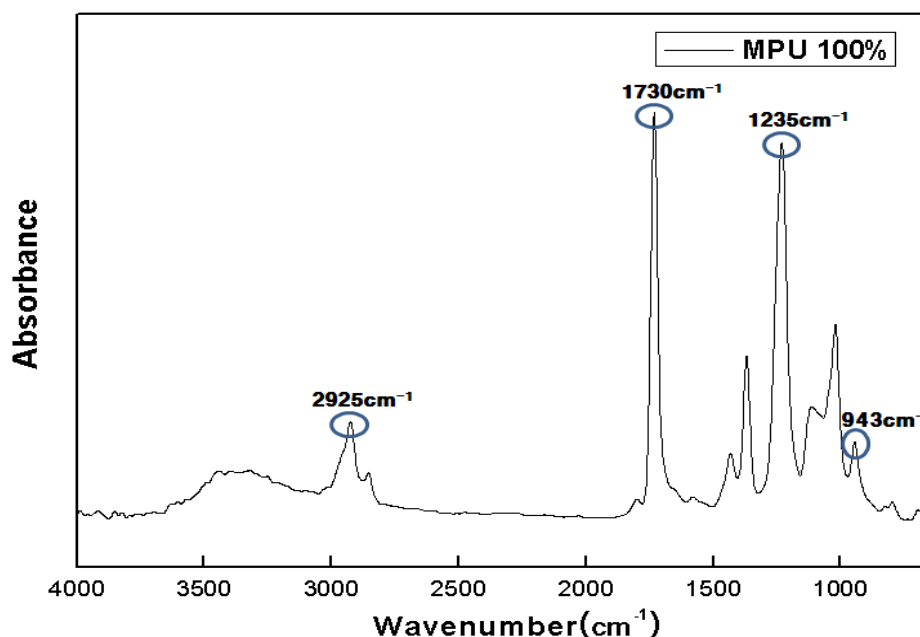


그림 2-17. FT-IR spectra of MPU resin

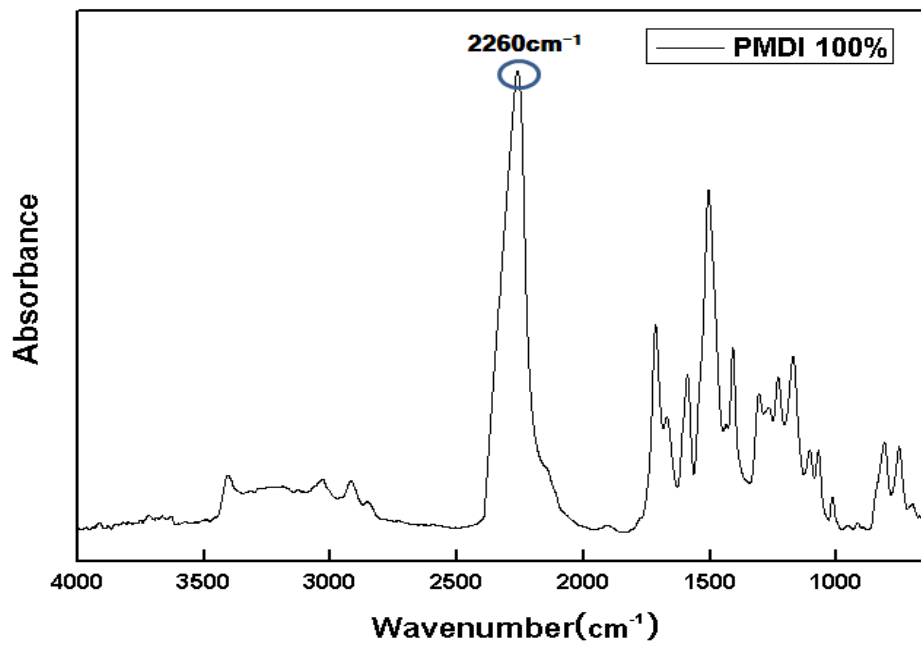


그림 2-18. FT-IR spectra of pMDI

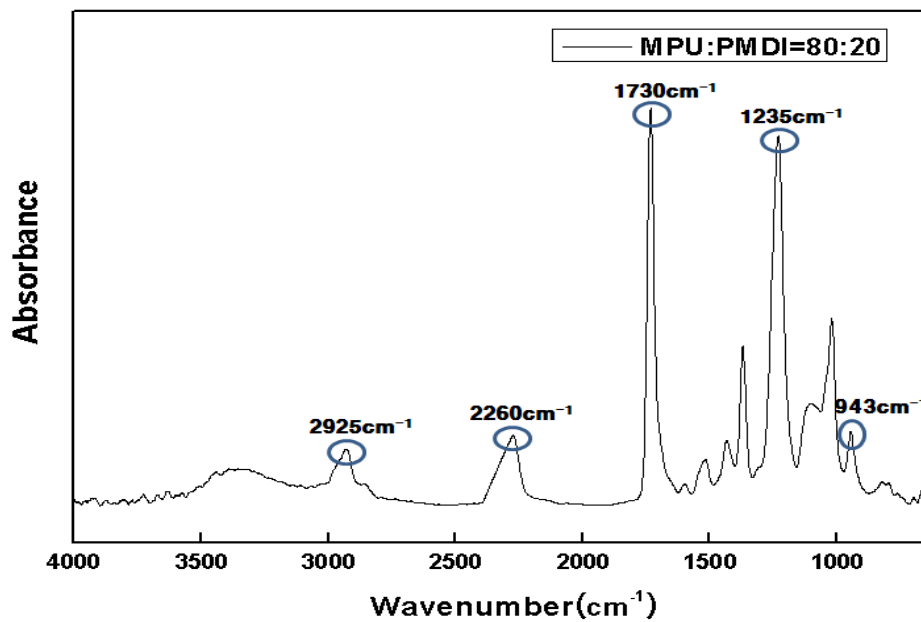


그림 2-19. FT-IR spectra of MPU:pMDI=80:20

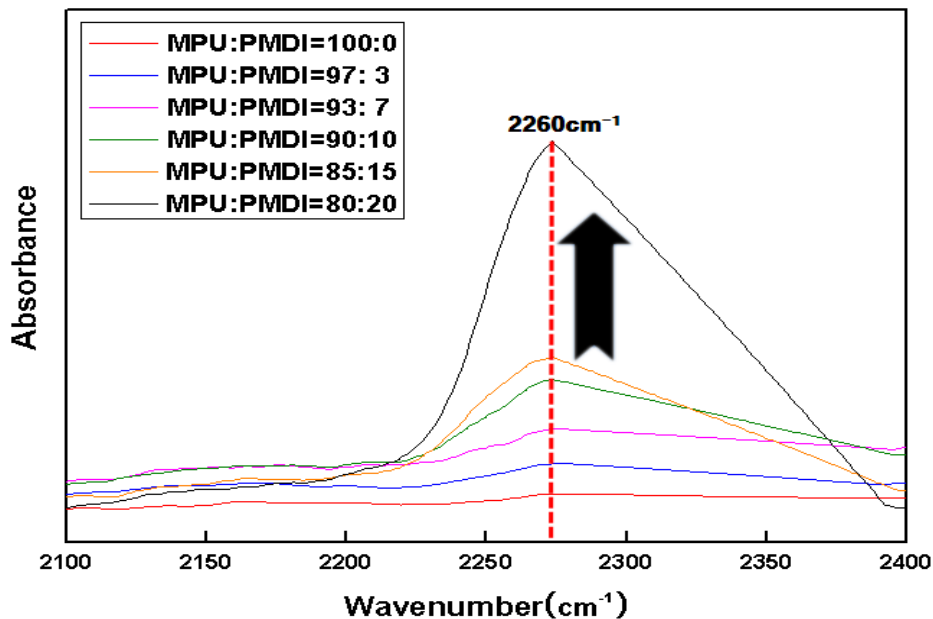


그림 2-20. Isocyanate peaks of cured resins by FT-IR

(2) TGA를 이용한 열안정성 측정

표 2-10은 MPU와 pMDI가 혼합된 시료의 질량이 5% 감소 시점의 온도와 최대 질량감소가 발생하는 온도를 나타낸 표이다. 일반적으로 목재용 접착제는 질량 감소율이 5%인 온도를 기준으로 열안정성을 비교하기에 표 2-10를 통해서 pMDI 비율이 증가할수록 질량의 5% 감소되는 온도가 217.3 °C부터 277.6 °C까지 증가하는 결과를 확인 할 수 있었다. 그리고 최대 질량감소 온도도 pMDI의 비율에 따라 323.3 °C부터 337.2°C까지 증가하였다.

그림 2-21은 250 °C ~ 400 °C 온도 범위의 질량 감소율을 그래프로 나타냈다. 처음 시작 온도부터 300 °C 전까지 질량 감소의 가장 큰 요인은 수분의 감소이고, 300 °C ~ 350 °C에서는 화학구조의 열분해가 일어난다. 일반적으로 최대 질량 감소 온도가 320 °C ~ 340 °C에서 나타나며 이 구간을 지나면 70%정도의 질량이 분해된다. 350 °C 이상의 온도 구간에서는 잔류물의 분해가 일어나기에 질량 변화율은 크게 나타나지 않았다. (Kim *et al.* 2006)

그림 2-22는 MPU 100 %와 MPU에 pMDI가 10% 포함된 시료의 열안정성을 비교한 그래프이다. 300 °C ~ 370 °C의 모든 온도 범위에서 pMDI를 첨가한 경우 열안정성이 높게 나타났다. 이 그래프를 통해 MPU와 pMDI 혼합수지가 기존에 사용되던 UF 수지보다 열안정성이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

표 2-10. Temperature of 5% weight loss and maximum weight loss

Weight loss	MPU:pMDI 100:0	MPU:pMDI 97:3	MPU:pMDI 93:7	MPU:pMDI 90:10	MPU:pMDI 85:15
5%	217.3	247.8	259.5	263.8	277.6
Maximum	328.3	335.8	335.3	336.3	337.2

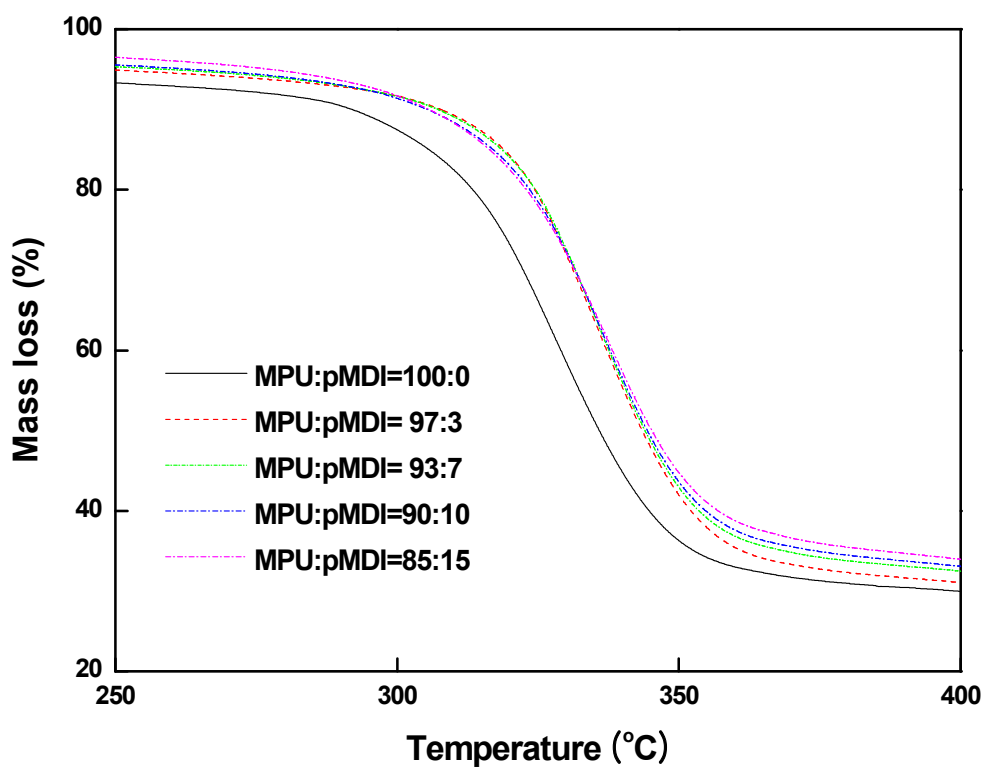


그림 2-21. TGA curves by the ratio of MPU and pMDI

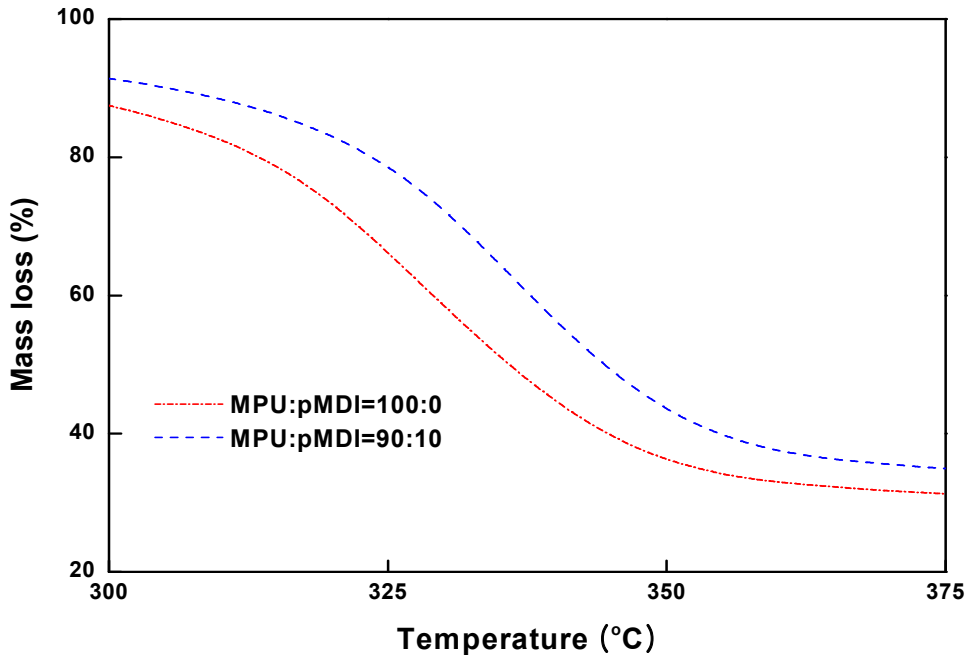


그림 2-22. TGA curves of MPU:pMDI=100:0 and MPU:pMDI=90:10

다. 포름알데히드와 VOC의 방산량 측정

(1) VOC Analyzer 결과

2차년도

그림 2-23은 제조된 파티클 보드에서 방산된 4VOCs (Toluene, Ethylbenzene, Xylene, Styrene)를 VOC Analyzer를 이용하여 측정한 결과이다. 실험 시작 후, 96 시간까지 UF 수지만 사용되어 제조된 파티클 보드의 4VOCs 방산량은 2780  $\mu\text{g}/\text{L}$  정도로 가장 높은 VOC 방산량을 나타내었으며 MPU 수지의 혼합비가 20에서 100으로 증가 할수록 2294  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 1435  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 1272  $\mu\text{g}/\text{L}$  로 점차 떨어지는 경향을 나타내었다. 이는 UF 수지에서 방산되는 VOC 양이 무프탈레이트계인 변성 비닐계 접착제 혼합이 증가함에 따라 제조된 파티클 보드에서 4VOCs 양이 줄어든다는 것을 확인할 수 있다.

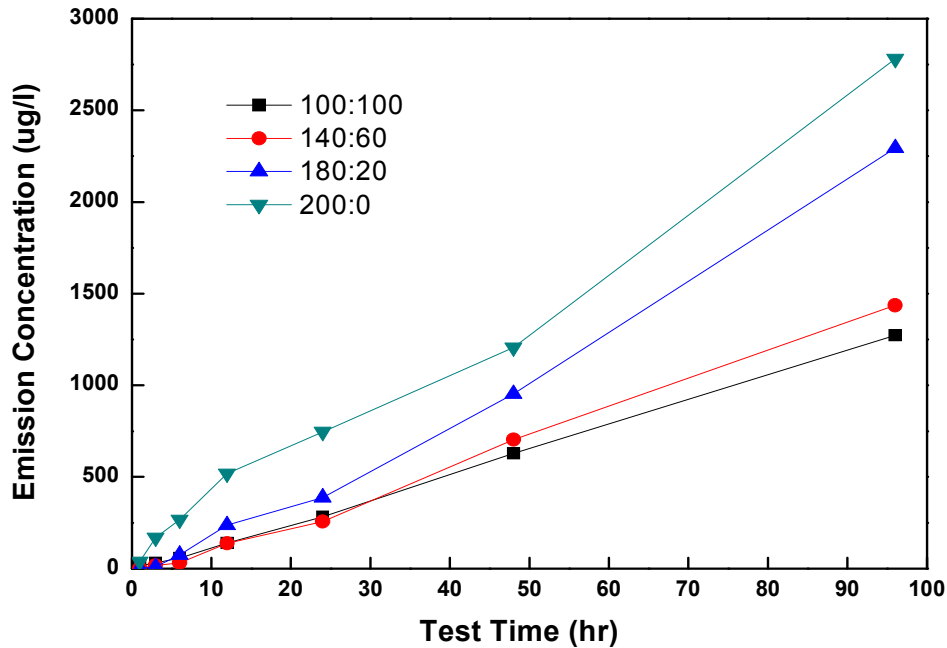


그림 2-23. 4VOCs emission concentration

(2) Desiccator법 결과

2차년도

그림 2-24은 UF 수지와 MPU 수지의 혼합비에 따라 제조된 파티클 보드에서 방산되는 포름알데히드를 데시케이터 법을 이용하여 측정한 결과이다. UF 수지만으로 만들어진 파티클보드에서 나온 포름알데히드 방산량은 7.97 mg/L 정도로 나타났다. 하지만, MPU 수지의 혼합량이 20, 60, 100으로 증가함에 따라 포름알데히드 방산량은 각각 7.13 ~ 4.67 mg/L 로 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한 UF 수지와 MPU 수지를 동일 비율로 혼합하여 제조된 파티클보드에서 방산되는 포름알데히드의 방산량은 UF 수지 단독으로만 사용된 파티클보드의 포름알데히드 방산량보다 약 41% 정도의 포름알데히드 방산 저감효과가 있는 것으로 확인하였다.

이는 파티클보드 제조 시 혼합되는 UF 수지와 MPU 수지의 혼합량에 기인하는 것으로 생각되며 UF 수지에 MPU 수지의 첨가량이 증가함에 따라 포름알데히드 방산량이 저감되는 것으로 보아 제조된 파티클보드에서 방산되는 포름알데히드는 MPU 수지보다는 주로 UF 수지량에 주로 영향을 받았으며 따라서 MPU 수지를 첨가함에 따라 환경 친화적인 파티클보드의 생산이 가능할 것으로 사료된다.



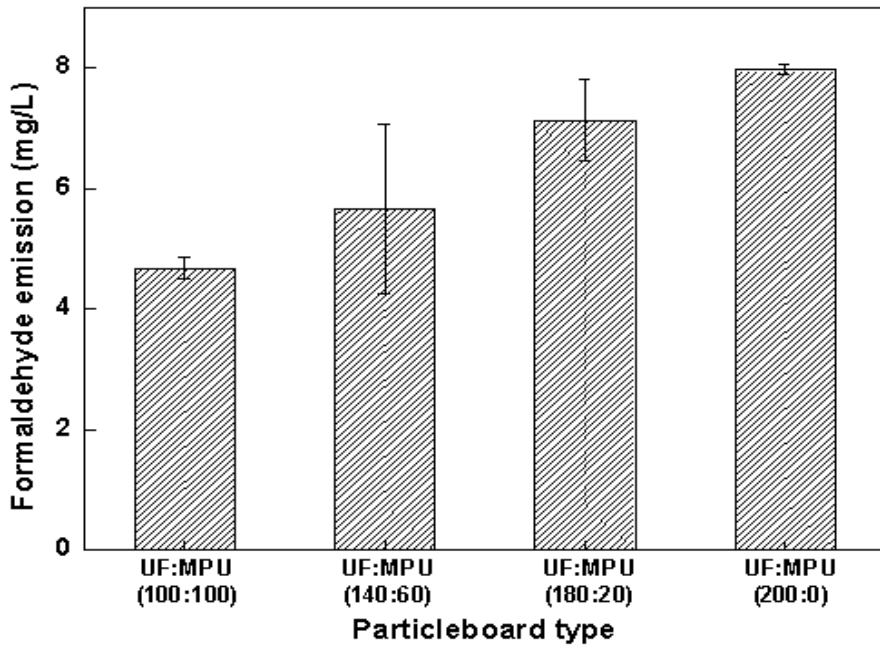


그림 2-24. Formaldehyde emission from particleboard type using desiccator

### (3) FLEC결과

#### 2차년도

그림 2-25는 각각의 혼합비로 제조된 파티클보드에서 방산되는 TVOC를 FLEC 실험을 통해 나타낸 그래프이다. UF 수지와 MPU 수지의 혼합비가 100:100, 140:60, 180:20, 200:0 에 따라 TVOC 값이 0.235, 0.481, 0.898, 1.392 mg/m<sup>2</sup>h 로 각각 나타났다. 다시 말해 UF 수지 단독으로 사용하여 만들어진 파티클보드 보다 MPU 수지가 혼합된 수지를 이용하여 만들어진 파티클보드에서 방산되는 TVOC 가 더 낮은 것을 확인 할 수 있으며 이는 위의 VOC Analyzer 의 결과와 일치하다는 것을 알 수 있다.

하지만 TVOC는 인체에 유해한 VOC 뿐만 아니라 인체에 이롭거나 혹은 인체의 유해 유무가 판단되지 않은 미지의 VOC 값이 모두 포함된 수치이기 때문에 각각의 파티클보드에서 방산된 TVOC 수치 중 인체에 유해한 5VOCs (Benzene, Toluene, Etylbenzene, Xylene, Styrene) 만을 추출하여 그림 2-26와 표 2-11에 나타내었다.

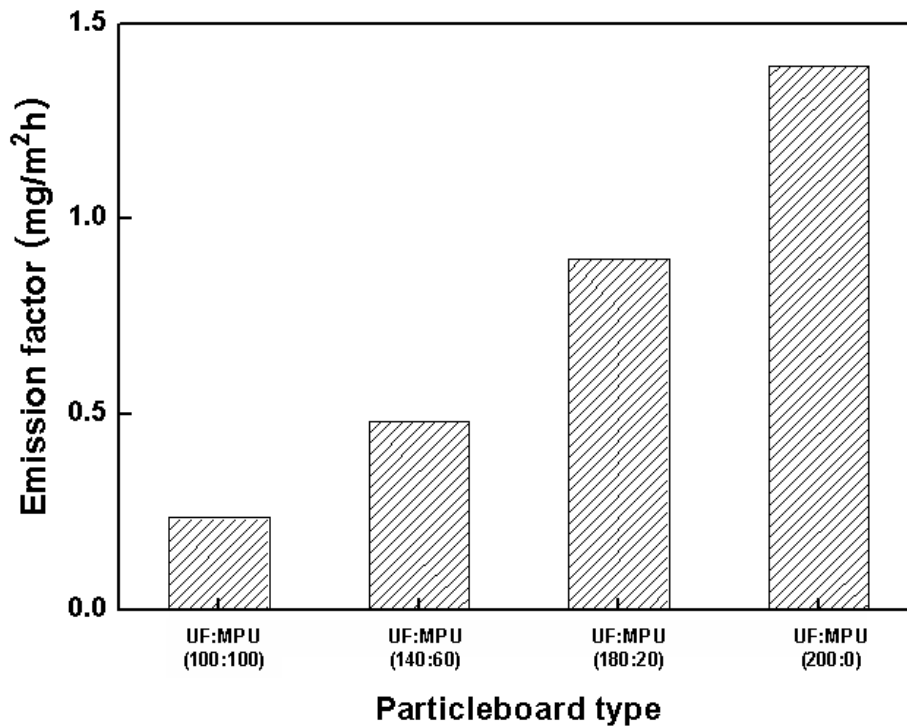


그림 2-25. TVOC emission factor using FLEC

5 VOCs 의 방산정도는 그림 2-26에서 살펴보는 것과 같이 각각 0.0033 mg/m<sup>2</sup>h ~0.0259 mg/m<sup>2</sup>h 정도로 전체적으로 비교적 낮은 값을 것을 확인 할 수 있었다.

표 2-11에서 살펴보면 모든 파티클보드에서 벤젠과 스티렌 값은 나타나지 않았으며 톨루엔의 방산 정도가 다른 VOC에 비해 높게 나타났다는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 UF 수지와 MPU 수지의 혼합비가 동일하게 혼합된 파티클보드의 경우 UF 수지만 사용된 파티클보드에서의 톨루엔의 방산량에 비해 약 4.9% 수준으로 저감된 것을 확인 할 수 있었다. 에틸벤젠과 자이렌의 저감정도는 대조군에 비해 8% 와 38.5% 정도의 수준으로 각각 나타났으며 TVOC 방산 경향과 유사하게 나타내었다. 또한 MPU 수지를 UF 수지와 동일하게 혼합한 경우 5 VOCs 방산량이 UF 수지 단독으로 사용된 파티클보드에서 방산되는 5 VOCs 수준의 12.7% 정도로 낮게 방산된다는 것을 확인 할 수 있었다.

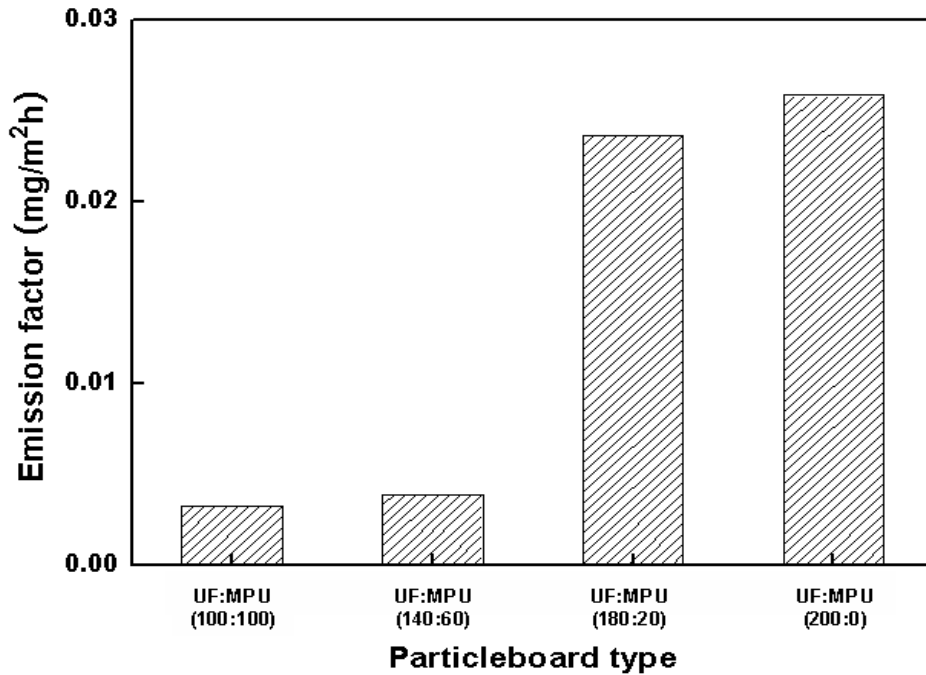


그림 2-26. 5 VOCs emission factor using FLEC

표2-11. 5VOCs emission concentration

Specimens (UF:MPU)	Benzene	Toluene	Etylbenzene	Xylene	Stylene	5 VOCs
100:100	0.000	0.004	0.0016	0.0105	0.000	0.0033
140:60	0.000	0.008	0.0012	0.0100	0.000	0.0039
180:20	0.000	0.077	0.0184	0.0223	0.000	0.0237
200:0	0.000	0.081	0.0200	0.0273	0.000	0.0259

Unit : (mg/m<sup>3</sup>)

그림 2-27 은 각각의 파티클보드로부터 방산되는 포름알데히드 농도를 나타낸 그래프이다. 포름알데히드 방산량은 UF 수지만 사용된 파티클보드의 경우 0.232 mg/m<sup>2</sup>h 정도를 나타내었으며, MPU 수지 첨가량에 따라 방산 정도가 0.179 mg/m<sup>2</sup>h, 0.152 mg/m<sup>2</sup>h, 0.105 mg/m<sup>2</sup>h 로 점차 낮아졌다. 즉 대조군에 비해 UF 수

지와 MPU 수지가 동일한 양이 혼합될 경우 그렇지 않은 경우에 비해 약 54.7%의 포름알데히드 저감효과를 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 UF 수지에서 방산되는 포름알데히드의 양이 MPU 수지를 혼합됨에 따라 그 방산 정도가 저감되었기 때문이라 사료된다.

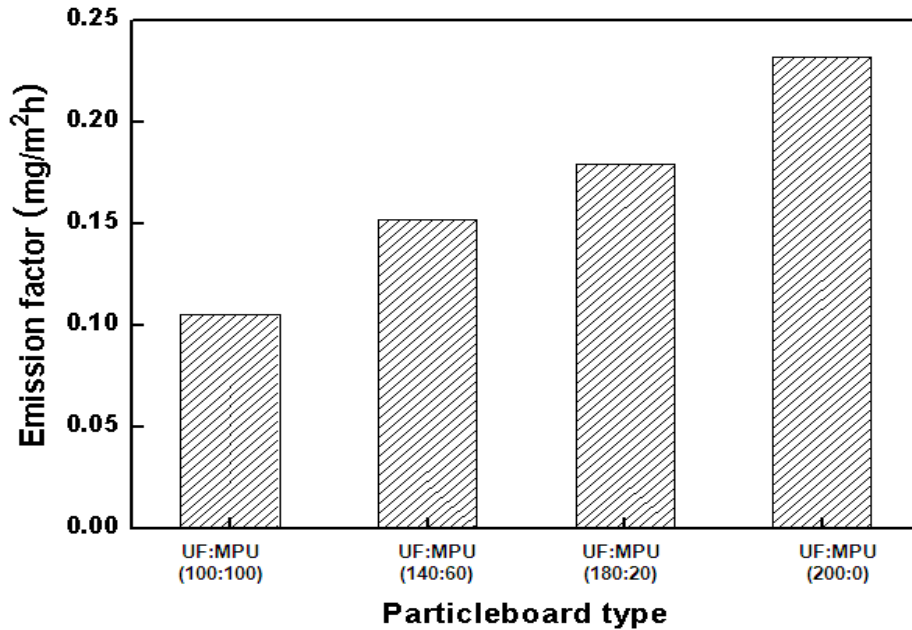


그림 2-27. Formaldehyde emission factor using FLEC

앞서 언급한 TVOC, 5VOCs, 포름알데히드 방산량을 아래 표2-13의 공기 청정협회의 건축자재 인증 등급표에 비교해 보았다. UF 수지 단독으로 사용하여 제조된 파티클 보드의 TVOC, 5VOCs, 포름알데히드 방산량은 1.392 mg/m<sup>2</sup>h, 0.0259 mg/m<sup>2</sup>h 와 0.179 mg/m<sup>2</sup>h 를 나타내었고 포름알데히드 방산량이 비교적 높게 나타났기 때문에 친환경 건축자재의 일반I(HB♣♣) 수준을 나타내었다. 하지만, 위에서 기술된 바와 같이 MPU 수지가 혼합됨에 따라 TVOC, 5VOCs, 포름알데히드 방산정도가 저감 되었으며 UF 수지와 MPU 수지를 동일하게 혼합하였을 경우 그 수치가 0.235 mg/m<sup>2</sup>h, 0.0033 mg/m<sup>2</sup>h, 0.105 mg/m<sup>2</sup>h 정도로 양호(HB♣♣♣) 수준으로 한 단계 향상됨을 알 수 있었다.

### 3차년도

그림 2-28은 UF 수지를 이용한 제조한 파티클 보드와 MPU에 pMDI를 첨가하여 제조한 파티클 보드에서 방산되는 TVOC를 FLEC 실험을 통해 나타낸 그래프이다. MPU와 pMDI의 혼합비는 100:0, 97:3, 90:10, 85:15, 80:20 로 제조되었다. 각 샘플의 TVOC 방산량은 3.054, 2.695, 2.266, 2.201, 2.036, 2.082, 2.008 mg/m<sup>2</sup>h를 나타냈다. 결과 값을 바탕으로 MPU와 pMDI 혼합수지로 제조한 파티클 보드가 UF 수지를 단독으로 사용하여 파티클 보드를 제조한 경우보다 TVOC가 전체적으로 감소되는 경향을 나타냈다. 또한 MPU를 사용한 경우 TVOC가 균일한 방산량을 나타냈다.

TVOC가 기존의 파티클 보드에 비해 수치가 높지만 인체에 직접적으로 유해한 영향을 미치는 요인인 5 VOCs (Benzene, Toluene, Etylbenzene, Xylene, Styrene) 이기에 5 VOCs를 그림 2-29와 표 2-12에 따로 정리를 하였다.

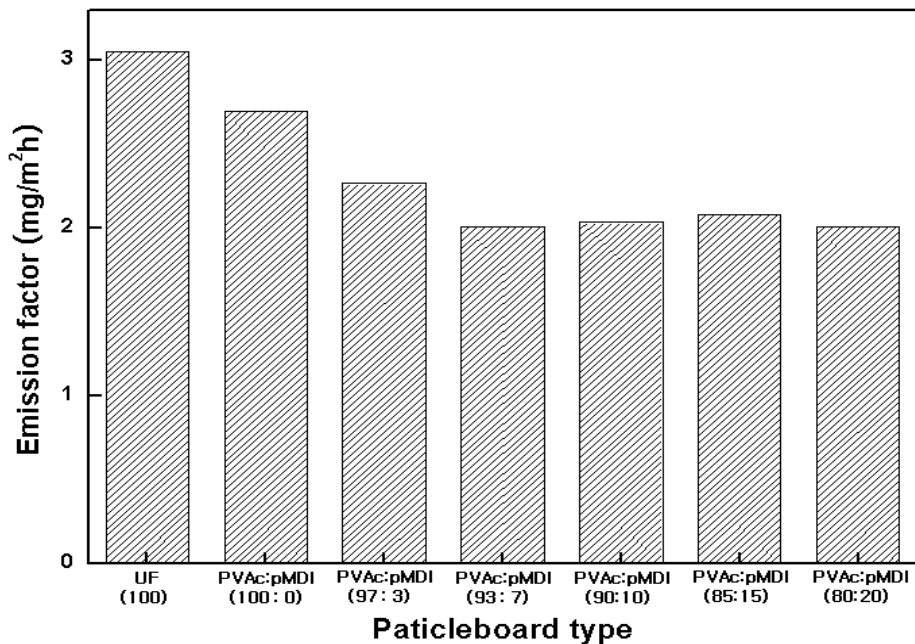


그림 2-28. TVOC emission factor using FLEC

5VOCs의 방산량은 표 2-12에서 나타난 것과 같이 각 수지 종류에 따라 UF 수지를 이용하여 파티클 보드를 제조한 경우 0.291 mg/m<sup>2</sup>h를 나타냈으며, MPU와 pMDI 혼합수지를 이용하여 파티클 보드를 제조한 경우 0.011 ~ 0.098 mg/m<sup>2</sup>h 를 나타냈다. UF 수지에 비해 MPU를 사용한 경우 5VOCs가 66.3 % ~ 96.3 %의 저감 효율을 나타냈다. 이를 바탕으로 UF 수지 대신에 MPU를 사용하여 파티클보드를 제조한 경우,

전체적으로 5VOCs가 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

표 2-12을 보면 UF 수지를 포함한 모든 종류의 파티클보드에서 벤젠과 스티렌의 값이 나타나지 않았으며, UF 수지를 제외한 나머지 MPU 수지에서 에틸벤젠의 값이 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 MPU 수지를 사용한 경우 방산되는 톨루엔이 UF 수지에 비해 79 % ~ 96 % 의 저감 효율을 나타냈다.

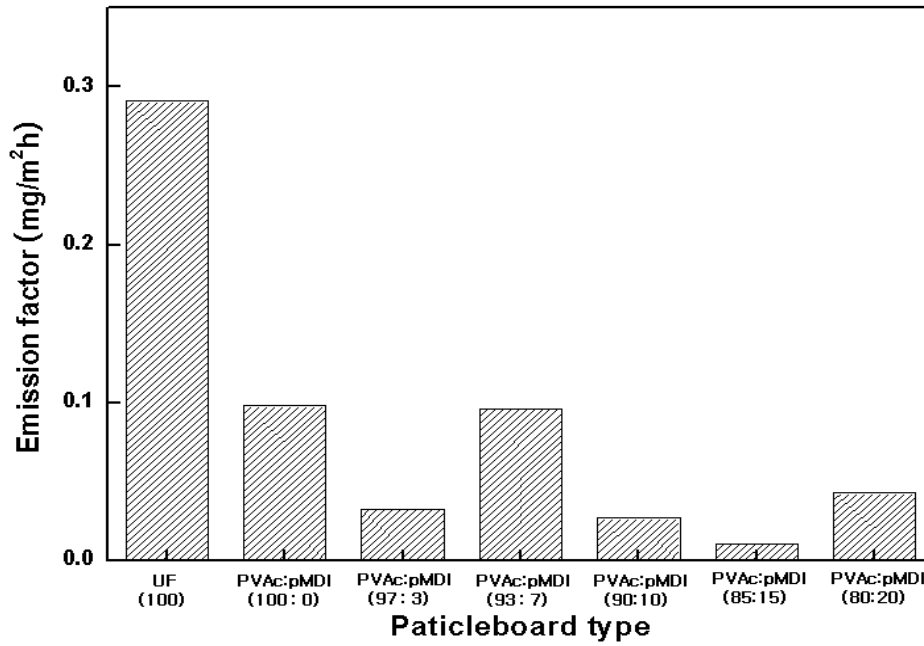


그림 2-29. 5VOC emission factor using FLEC

표2-12. 5 VOCs emission concentration

Unit : (mg/m<sup>2</sup>)

	Benzene	Toluene	Etylbenzene	Xylene	Stylene	5 VOCs
UF	0.000	0.205	0.054	0.174	0.000	0.291
MPU:pMDI 100:0	0.000	0.020	0.000	0.078	0.000	0.098
MPU:pMDI 97:3	0.000	0.014	0.000	0.019	0.000	0.033
MPU:pMDI 93:7	0.000	0.043	0.000	0.053	0.000	0.096
MPU:pMDI 90:10	0.000	0.020	0.000	0.007	0.000	0.027
MPU:pMDI 85:15	0.000	0.008	0.000	0.003	0.000	0.011
MPU:pMDI 80:20	0.000	0.029	0.000	0.014	0.000	0.043

그림 2-30은 각 파티클보드에서 방산되는 포름알데히드의 농도를 나타낸 그래프이다. UF 수지를 이용하여 만든 파티클보드의 포름알데히드 방산량은 4.46 mg/m<sup>2</sup>h 이었고, MPU와 pMDI혼합수지의 포름알데히드의 방산량은 비율에 따라 0.068 ~ 0.147 mg/m<sup>2</sup>h를 나타냈다. 전체적으로 pMDI비율에 관계없이 거의 일정한 수치를 나타냈다. 하지만 UF 수지와 비교하면 96.7 % ~ 98.4 %의 저감효과를 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 UF 수지를 사용한 경우 열압 후에 미 반응되어 방산되던 포름알데히드의 양이 MPU 수지로 대체하면서 감소된 것으로 사료된다.

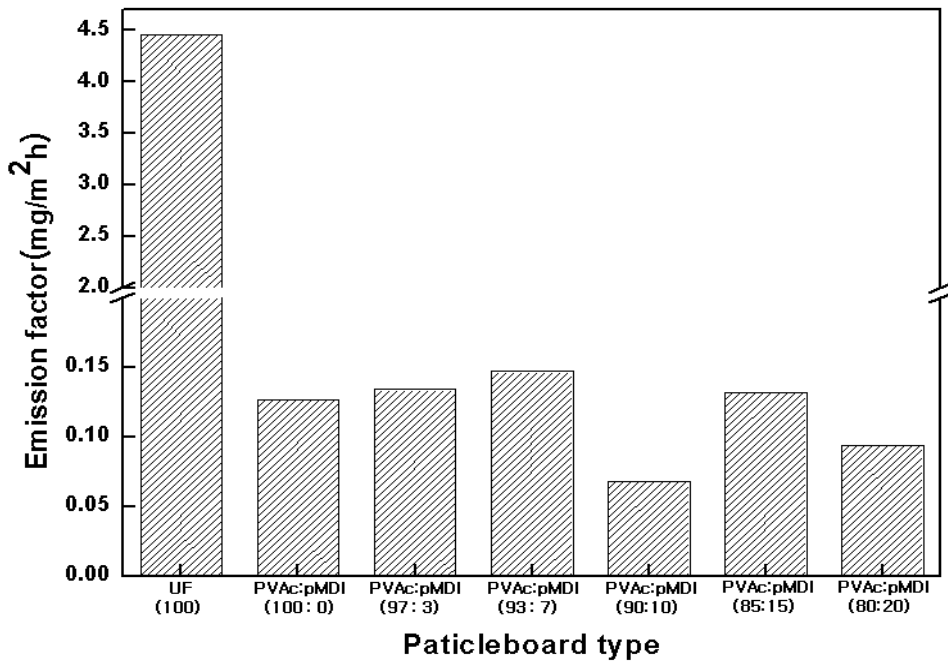


그림 2-30. Formaldehyde emission factor using FLEC

FLEC을 이용하여 측정된 수지 종류에 따른 TVOC, 5VOCs, 포름알데히드 방산량을 표2-13의 공기청정협회 건축자재 인증 등급표와 비교해 보면, UF 수지 단독으로 사용한 경우 TVOC와 5VOCs, 포름알데히드의 방산량은 각각 3.054 mg/m<sup>2</sup>h와 0.29 1mg/m<sup>2</sup>h, 2.032 mg/m<sup>2</sup>h를 나타냈다. 이 수치를 등급기준과 비교 하면 TVOC는 일반Ⅱ(HB♣), 5VOCs는 일반Ⅰ(HB♣♣)를 나타냈고 포름알데히드는 기준표의 등급이상으로 방산되었다. 하지만 MPU와 pMDI를 90:10 혼합한 수지를 사용한 경우 TVOC와 5VOCs, 포름알데히드의 방산량은 각각 2.036 mg/m<sup>2</sup>h와 0.027 mg/m<sup>2</sup>h, 0.007 mg/m<sup>2</sup>h를 나타냈다. TVOC를 제외한 나머지 5VOCs와 포름알데히드는 최우수(HB♣♣♣♣♣) 등급으로 확인이 되었다. 이는 MPU와 pMDI를 사용한 경우 5VOCs와 포름알데히드의 저감효율이 UF 수지에 비해 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.



표 2-13. 친환경 건축자재 단체 품질인증 등급

unit :mg/m<sup>2</sup>h

구 분		일반 자재	페인트	접착제
HB  최우수	TVOC	0.10 미만	0.10 미만	0.25미만
	5VOC	0.03미만	0.03미만	0.075미만
	HCHO	0.015 미만	0.015 미만	0.03미만
HB  우수	TVOC	0.10 이상 ~ 0.20 미만	0.10 이상 ~ 0.20 미만	0.25 이상 ~ 0.50 미만
	5VOC	0.06미만	0.06미만	0.15미만
	HCHO	0.015 이상 ~ 0.05미만	0.015 이상 ~ 0.05미만	0.03 이상 ~ 0.12 미만
HB  양호	TVOC	0.20 이상 ~ 0.40 미만	0.20 이상 ~ 0.40 미만	0.50 이상 ~ 1.50 미만
	5VOC	0.12미만	0.12미만	0.45미만
	HCHO	0.05 이상 ~ 0.12 미만	0.05 이상 ~ 0.12 미만	0.12 이상 ~ 0.40 미만
HB  일반 I	TVOC	0.40 이상 ~ 2.00 미만	0.40 이상 ~ 2.00 미만	1.50 이상 ~ 5.00 미만
	5VOC	0.60미만	0.60미만	1.50미만
	HCHO	0.12 이상 ~ 0.60 미만	0.12 이상 ~ 0.60 미만	0.40 이상 ~ 2.00 미만
HB  일반 II	TVOC	2.00 이상 ~ 4.00 미만	2.00 이상 ~ 4.00 미만	5.00 이상 ~ 10.00 미만
	5VOC	1.20미만	1.20미만	3.00미만
	HCHO	0.60 이상 ~ 1.25 미만	0.60 이상 ~ 1.25 미만	2.00 이상 ~ 4.00 미만

(4) 20L Small chamber 결과

그림 2-31은 서로 다른 수지를 이용하여 제조한 파티클보드의 TVOC를 20L Small chamber를 이용하여 측정된 결과 그래프이다. UF수지와 MPU:pMDI의 혼합비가 100:0, 97:3, 93:7, 90:10, 85:15, 80:20이고, TVOC 방산량은 3.233, 0.614, 0.560, 0.734, 0.464, 1.164, 1.006mg/m<sup>2</sup>h를 나타냈다. 이는 현재 사용되던 UF 수지를 이용하여 파티클보드를 제조한 경우에 비해 MPU에 pMDI를 첨가한 파티클보드의 TVOC의 방산량이 낮다는 것을 확인할 수 있었다. MPU와 pMDI 혼합수지를 사용한 경우 TVOC 감소율은 63.9% ~ 85.6%로 높게 나타났다.

또한 인체에 유해한 영향을 미치는 5VOCs는 기존의 UF 수지에 비해 낮게 나타

낮음을 표2-14을 통해 확인할 수 있었다. UF 수지의 5VOCs 방산량은 0.035 mg/m<sup>2</sup>h를 나타냈지만 MPU와 pMDI를 사용한 경우 0.003 mg/m<sup>2</sup>h ~ 0.027 mg/m<sup>2</sup>h를 나타냈다. MPU와 pMDI 혼합수지를 이용하면 UF 수지에 비해 5VOCs가 23.4% ~ 90.5%의 5VOCs 감소율을 나타냈다. 모든 실험에서 벤젠과 에틸벤젠은 검출되지 않았다. 그리고 톨루엔은 MPU와 pMDI 혼합수지를 사용한 경우 감소율이 높게 나타났다.

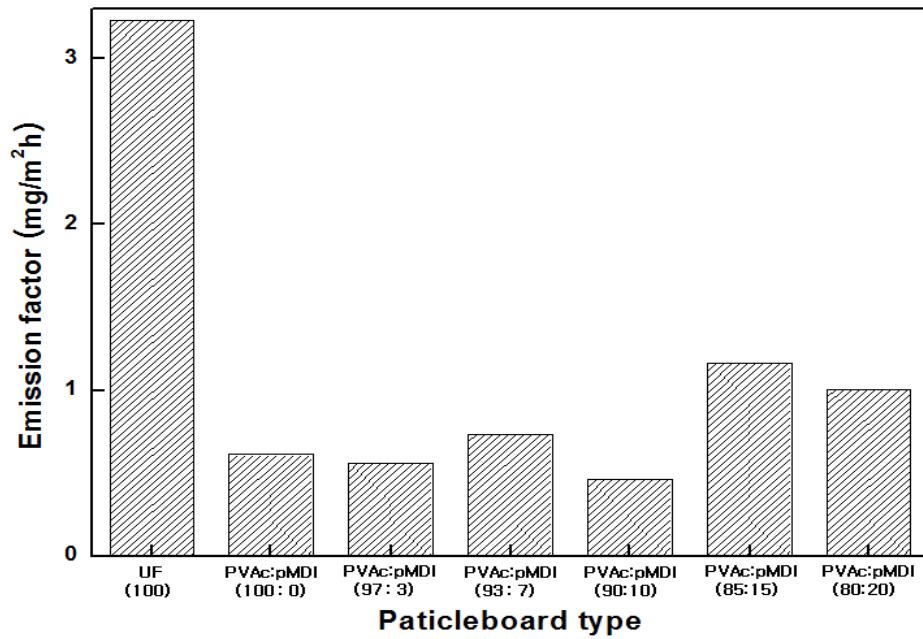


그림 2-31. TVOC emission factor using 20L Small chamber

표 2-14. 5VOCs emission concentration

Unit : (mg/m<sup>2</sup>)

	Benzene	Toluene	Etylbenzene	Xylene	Stylene	5 VOCs
UF	0.000	0.024	0.000	0.011	0.000	0.035
MPU:pMDI 100:0	0.000	0.012	0.000	0.008	0.004	0.024
MPU:pMDI 97:3	0.000	0.018	0.000	0.006	0.004	0.027
MPU:pMDI 93:7	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.003
MPU:pMDI 90:10	0.000	0.008	0.000	0.001	0.003	0.012
MPU:pMDI 85:15	0.000	0.004	0.000	0.000	0.005	0.009
MPU:pMDI 80:20	0.000	0.004	0.000	0.000	0.006	0.009

그림 2-32는 서로 다른 수지를 이용하여 제조한 파티클보드에서 방산되는 포름알데히드 농도를 나타낸 그래프이다. UF 수지는 2.032 mg/m<sup>2</sup>h의 포름알데히드가 방산되었으며, MPU와 pMDI를 혼합한 수지를 이용한 경우 혼합비에 따라 0.007 mg/m<sup>2</sup>h ~ 0.015 mg/m<sup>2</sup>h 의 방산량을 나타냈다. 포름알데히드 농도는 UF 수지에서 가장 높게 나타났으며 MPU와 pMDI 혼합수지를 사용한 경우 99% 이상의 감소율을 나타냈다. MPU와 pMDI 혼합수지는 혼합비와 관계없이 거의 비슷한 포름알데히드 방산량을 나타냈다.

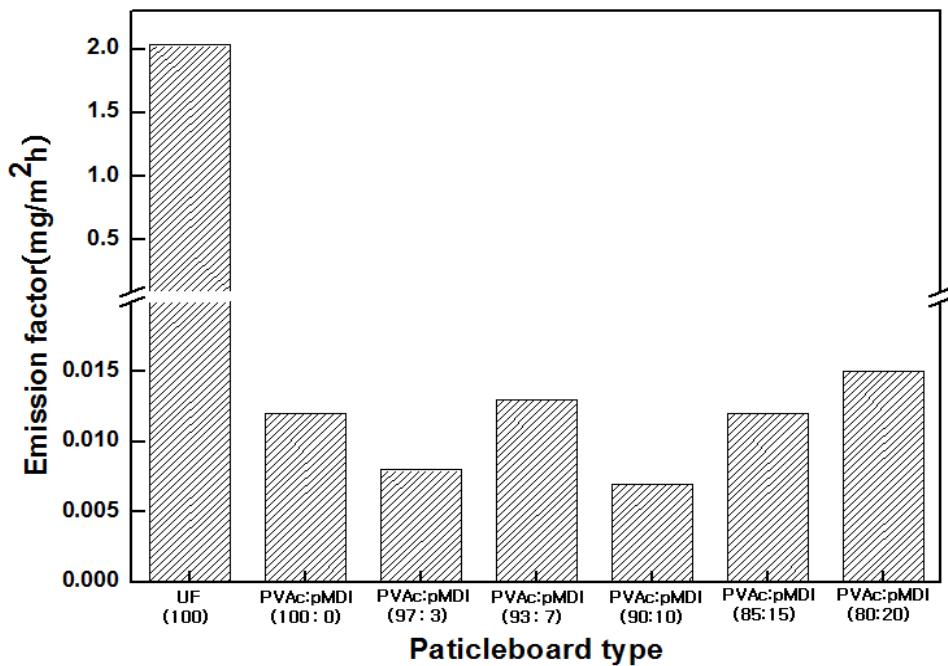


그림2-32. Formaldehyde emission factor using 20L Small chamber

20L Small chamber를 이용하여 측정된 각각의 수지에 따른 TVOC, 5VOCs, 포름알데히드 방산량을 표 2-13의 공기청정협회 건축자재 인증 등급표와 비교하면, UF 수지 단독으로 사용된 경우 TVOC는 일반Ⅱ(HB♣), 5VOCs는 우수(HB♣♣♣♣), 포름알데히드는 등급표 기준보다 높게 나타났다. 하지만 MPU와 pMDI 혼합수지를 사용한 경우 TVOC를 제외한 5VOCs와 포름알데히드는 모두 최우수(HB♣♣♣♣♣)를 나타냈다. 특히 포름알데히드의 감소율은 매우 높게 나타났다.

#### 4. 결론

##### 2차년도

요소 수지와 변성 비닐계 수지를 혼합비에 따라 200:0, 180:20, 140:60, 100:100 하여 혼합하였고 이를 이용하여 파티클보드를 제작하였다.

파티클보드의 물리적 특성은 변성 비닐계 수지의 비율이 많은 파티클보드의 경우 함수율이 3.26 % 정도로 감소하였다. 밀도 역시 0.72 g/cm<sup>3</sup> 정도로 약간 감소하였다. 기계적 특성은 휨과괴 강도의 경우 변성 비닐계 수지 첨가로 인해 파티클보드의 전체적인 휨강도는 약 126% 정도 증가하였으나 박리강도는 오히려 약 51%

정도 감소하였다.

VOC Analyzer를 이용하여 방산 실험을 한 결과 실험 종료 후, 4VOCs의 값이  $294\mu\text{g/L}$ ,  $1435\mu\text{g/L}$ ,  $1272\mu\text{g/L}$  정도로 저감됨을 확인하였다. 또한 FLEC을 이용하여 TVOC, 5 VOCs, 포름알데히드의 방산 실험 결과 요소수지만으로 만들어진 파티클보드의 방산값이  $1.392\text{ mg/m}^2\text{h}$ ,  $0.0259\text{ mg/m}^2\text{h}$ ,  $0.179\text{ mg/m}^2\text{h}$  정도를 나타내었지만 요소 수지와 변성 비닐계 수지의 혼합비를 동일하게 하여 제조된 파티클보드로부터 방산된 경우  $0.235\text{ mg/m}^2\text{h}$ ,  $0.0033\text{ mg/m}^2\text{h}$ ,  $0.105\text{ mg/m}^2\text{h}$  로 저감된 것을 확인 할 수 있었다.

### 3차년도

이전 실험 결과를 바탕으로 UF 수지를 대체하기 위해 MPU 수지를 사용하였으며, 부족한 물리적 성질을 개선하기 위해 pMDI를 비율에 따라 혼합하여 파티클보드를 제작하였다.

MPU와 pMDI 혼합수지를 사용한 경우 3.61% ~ 4.31%의 함수율을 나타냈으며 밀도는  $0.81\text{g/cm}^3$  ~  $0.83\text{g/cm}^3$ 을 나타냈다. UF 수지는 미반응 포름알데히드가 존재하여 함수율이 비교적 높게 나타났지만, MPU와 pMDI 혼합수지는 거의 비슷한 함수율과 밀도를 나타냈다. 그리고 휨강도와 박리강도는  $21.6\text{N/mm}^2$  ~  $29.58\text{N/mm}^2$ 와  $0.85\text{N/mm}^2$  ~  $1.84\text{N/mm}^2$ 를 나타냈다. MPU와 pMDI 혼합수지를 사용하면 휨강도는 전체적으로 UF 수지에 비해 높았고, 박리강도는 pMDI 10% 혼합부터 기존의 UF 수지보다 높게 나타났다. 이 결과를 바탕으로 pMDI의 첨가를 통해 MPU의 부족한 물리적 강도를 개선할 수 있음을 확인하였다.

혼합수지를 열경화하여 FT-IR로 분석한 결과, pMDI 비율이 높아지면서  $2260\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 이소시아네이트의 증가를 확인하였다. 또한 pMDI의 비율이 높아질수록 열안정성도 증가하는 경향을 나타냈다. 결과적으로 pMDI를 첨가하여 강도와 열안정성이 증가됨을 확인하였다.

FLEC을 이용하여 방산 실험한 결과, MPU와 pMDI를 90:10 혼합하였을 때 TVOC, 5VOCs, 포름알데히드가  $2.036\text{ mg/m}^2\text{h}$ ,  $0.027\text{ mg/m}^2\text{h}$ ,  $0.068\text{ mg/m}^2\text{h}$ 으로 감소하였다. 그리고 20L Small chamber를 이용한 경우에도  $0.464\text{ mg/m}^2\text{h}$ ,  $0.012\text{ mg/m}^2\text{h}$ ,  $0.007\text{ mg/m}^2\text{h}$ 의 방산량 감소를 나타냈다.

UF 수지를 MPU와 pMDI 혼합수지로 대체하여 사용하면 TVOC와 5VOCs의 방산량이 전체적으로 감소하였다. 특히 인체에 유해한 포름알데히드는 95% ~ 99%의 감소율을 나타냈다.

MPU와 pMDI 혼합수지를 파티클보드 제조에 사용할 경우 현재 사용되는 UF 수지의 강도를 만족하면서 인체에 유해한 포름알데히드를 크게 저감되는 것을 확인 할 수 있었다.

# 제 3 절 무가소제 타입 및 친환경 가소제를 사용한 친환경 PVAc 에멀전 접착제의 제조 및 물성 연구

## 1. 서론

현대사회에서 접착제라는 재료는 그 응용범위가 넓는데, 현재 접착제시장에서 초산비닐수지는 값이 저렴하고 독성이 없으며 취급이 용이한 장점으로 인하여 여러 종류의 접착제로서 꾸준히 시판되고 있다. 초산비닐수지의 응용분야는 목공용 및 종이 접착에 많이 사용하고 있다.

그러나 초산비닐수지 단독으로는 점도의 온도의존성이 크고, 동결기 저온에서 점도상승 및 작업성이 악화되는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 phthalate계 가소제를 사용하고 있으나 phthalate계 가소제의 첨가로 인해 접착강도는 약해지고 내열성이 저하되며, 특히 겨울철에는 그 사용량을 늘려야하는 등 문제점을 가지고 있다. 또한 고농도의 제품에서는 점도상승을 유발하여 작업성을 악화시키고 경화를 지연시키는 문제가 생기며, 낮은 점도 제품에서는 분리침강을 일으켜 저장안정성을 나쁘게 한다. (Pizzi, 2003)

뿐만 아니라 phthalate계 가소제는 환경호르몬으로 이미 선진국에서는 그 사용량을 규제하고 있어 국내시장에서도 이에 대한 대비가 필요한 실정이다.

본 연구의 목적은 이러한 문제점을 갖는 phthalate계 가소제를 첨가하지 않고 친환경적인 초산비닐수지 접착제를 제조하는 것이다.

이에 따라 우선적으로 에틸렌 비닐 아세테이트 에멀전을 seed로 하여 중합하는 방법을 사용하여 초산비닐수지 에멀전의 단점을 없애고, 작업성, 내열성, 내수성, 저장안정성, 접착성능이 우수한 무가소제형의 초산비닐수지 목공용 접착제를 합성하였다.

그러나 무가소제 타입의 제품은 전반적인 물성은 우수하나 합성시 신규 공정이 하나 더 추가되는 부분과 EVA emulsion 수지를 사용 합성하는 방법으로 원가의 상승을 가져오는 단점이 있을수 있으므로 이에 공정 및 원가 변동이 없는 친환경 가소제를 종류별로 동량 투입하여 일차물성을 확인 하고자 접착제에 적용 가능한 친환경 가소제류를 조사하여 적용 실험을 진행하였다.

기존 접착제보다는 PVC등에 많이 대체 적용되어지고 있는 가소제류를 조사하고 기본 물성을 파악하여 기본 물성을 파악한뒤 그중 가능성 있는 6종의 친환경 가소제를 선정하여 실험을 진행하였다.

## 2. 원료 조사 및 친환경 가소제 선정을 위한 준비 실험

### 가. 초산 비닐 수지 조사

초산비닐수지는 1924년 독일에서 공업화된 것으로 유리전이온도가 실온부근이기 때문에 성형재료로는 사용하지 못하지만 접착성이 우수하기 때문에 접착제, 페인트, 수지가공제 등으로 사용되고 있다.

초산비닐단량체에 과산화벤조일 등을 소량첨가해서 가열하면 격렬하게 발열하고, 중합되어 무색투명한 수지가 된다. 한편 물 속에서 중합반응을 행할 경우 단량체는 계면활성제 등의 도움으로 유화하고 촉매와 열에 의해 중합한다. 이 유화중합물은 유백색이며 일반적으로 에멀전이라 한다. 그리고 초산에틸이나 메탄올 중에서 중합하면 무색투명한 점성이 있는 용액이 된다. (Pizzi, 1983)

초산비닐수지계 에멀전 접착제는 초산비닐모노머를 물 속에서 분산시키면서 중합하면 유백색의 점도가 큰 초산비닐수지 에멀전이 얻어진다. 초산비닐수지계 에멀전 접착제는 그 주성분이 초산비닐수지만으로 된 것도 있고 각각의 용도에 따라 적절한 성능을 지니도록 변성 개질시킨 것도 있다. 예를 들면 초산비닐과 다른 모노머(아크릴산에스테르, 말레인산에스테르, 고급지방산에스테르)와의 유화중합에 의해 공중합 된 에멀전은 초산비닐수지를 내부 가소화시켜 피막을 유연하게 하고 필름조막온도를 낮춘다. 또한 초산비닐수지의 분자 중에 활성기를 도입시켜 가교성을 갖게 한 에멀전도 개발되고 있으며, 이미 초산비닐모노머와 에틸렌과의 공중합에 의해 얻어진 EVA 에멀전은 널리 쓰이고 있다.

에멀전접착제의 특성은 중합된 모노머만으로 결정되지 않고 유화중합과정에서 필요로 한 보호콜로이드, 계면활성제, 촉매 등의 종류나 양, 또한 용도에 따라 첨가되는 여러 가지 첨가물의 종류나 양에 따라 큰 영향을 받는다. 특히 가소제의 종류나 양은 접착성을 크게 좌우한다. (Warson *at al*, 2001)

용도로는 가구, 건축재, 악기, 완구 등의 조립, 장식판, 멜라민화장판의 접착 등의 목공용 이외에 제본, 제대, 부직포 등이 있다. 또 아크릴산에스테르와 공중합 한 것은 연질비닐시이트를 합판이나 종이에 접착하거나 비닐을 도포한 종이를 맞붙이는데 사용된다. 초산비닐 수지 접착제의 장.단점은 아래와 같다.(Pizzi, 2003)

### 장점

- (1) 원액을 바로 사용할 수 있으며, 조합하는데 시간이 걸리지 않고 가사시간의 제한이 없다.
- (2) 다양한 재료를 접착시킬 수 있으므로 용도가 넓다.
- (3) 수성이며 독성이나 화재의 위험이 없고 술이나 기구는 물로 세척할 수 있다.
- (4) 무색투명하게 건조되고 목재 등을 오염시키지 않는다.
- (5) 가소제(DBP)를 간단하게 혼합할 수 있고 건조막은 가소성을 갖는다.
- (6) 아크릴산에스테르와 공중합 한 것은 연질 비닐필름에 잘 붙는다.

- (7) 다른 접착제에 비해 염가이다.
- (8) 실내조건에서는 습도가 높아도 내구성이 좋고 곰팡이가 나지 않는다.

#### 단점

- (1) 열가소성수지이기 때문에 내열성이 떨어져 70℃ 이상의 고온에서는 접착력을 상실한다.
- (2) 흡수성이 적은 종이(인쇄지)에서는 접착 속도가 느리다.
- (3) 내수성에 한계가 있어 목욕탕이나 옥외의 용도에 사용할 수 없다.
- (4) 강력한 장기하중에 견디지 못하므로 구조용(집성재)에는 적합하지 않다.

#### 나. 친환경 가소제 선정

무프탈레이트용 목공용 접착제의 개발을 위해 가능성 있는 대체 가소제의 종류들을 조사하고 원료를 입수하여 그 가소제들의 기본 물성을 비교 측정하였다. 주 물성으로는 냄새, 용해도, 끓는점 등이 있으며, 대표적인 목공용 접착제에 DBP와 동량혼합하여 film형성 및 Tg(유리화 전이 온도)의 변화, 상태 및 내수 접착력의 변화등을 측정하여 그 물성을 파악하여 아래 표 3-1에 나타내었고, 가격 및 수급 가능성등도 함께 조사하였다.

또한 각종의 대체 가소제를 입수하여 수차례에 걸쳐 물성을 테스트 해 본 결과 Benzoate계의 가소제류 DPGDB(Dipropylene Glycol Dibenzoate) 및 citrate 계 Acetyl tributyl citrate (ATBC) 그리고 BCA (Diethylene Glycol n-butyl Ether Acetate) 및 이스트만 사의 TXIB (2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol Diisobutyrate) 등이 양호한 물성을 나타내었으므로 이제품들을 위주로 하여 가장 기본적인 목공용 및 인테리어 다목적 접착제인 PVAc 계 접착제(불휘발분 : 40%, 점도: 20000cps/25℃)를 사용하여 이에 DBP를 혼합한 제품을 대조군으로 하여 제반 물성을 측정하였고 그 결과치를 아래 표 3-2에 나타내었다.

PVAc 계 목공용 에멀전 접착제에 프탈레이트계 대표적 가소제인 DBP를 사용한 제품과 비교하여 대체 가소제 투입별 물성 TEST 결과 film투명성 및 (저온 접착 도막 형성에 도움을 줌) 내수 접착강도 향등을 비교해본 결과 BCA등은 필름 형성등은 좋으나 내수 접착 강도가 약하고, 벤조에이트계 DP나 TXIB등은 저온 필름 백화 현상을 일으키고 투명도와 내수 접착력을 만족하는 DBE는 특유의 향이 있었다.



표3-1. Non-phthalate계 가소제 및 용제류 조사 및 기본 물성 파악

품명	성분	BP/1기압	FP	용해도/水	냄새
BCA (Butyl Carbitol Acetate)	2-(2-Butoxyethoxy)ethyl acetate (Diethylene Glycol n-butyl Ether Acetate)	246.7℃	-32℃	6.5%	○
BC	Butyl Carbitol; butoxydiglycol (Diethylene Glycol n-butyl Ether)	231℃	-68℃	>10%	○
BEN50	DEGDB+DPGDB=50:50Blend (Diethylene Glycol Dibenzoate) (Dipropylene Glycol Dibenzoate)	232~234	<16℃	불용	小 ester
BEN245					
BEN988	DPGDB(Dipropylene Glycol Dibenzoate)	232	-40℃	<0.01%	"
BEN2088	Bezoate계 혼합	-	16℃	<0.01%	"
Bio-sol	fatty acid methyl ester	300~340℃	0~-4℃		
Citroflex A-4	Acetyl tributyl citrate(ATBC)		173℃	불용	○
DBE	Dibasic Ester (dimethyl succinate+ ~glutartate+ ~adipate)	225℃	-20℃	5.3%	小 과일
DBE-IB	Diisobutyl DBE	178~191	<-55℃	<0.5%	sweet
DBP	Dibutyl phthate	340℃	-35℃	0.04%	○
Butyl Cellosolve (2-Butoxyethanol)	Ethylene Glycol Monobutyl Ether	171℃	-77℃	무한대	大
Butyl Cellosolve Acetate (2-Butoxyethyl Acetate)	ethylene glycol monobutyl ether acetate	192℃	-63℃	1%	
Cellosolve (2-Ethoxyethanol)	Ethylene Glycol Monoethyl Ether	135.6℃	-90℃	miscible	小
DOP	Diocetyl phthate	390℃	-55℃	0.000034%	○
DOA	Diocetyl adipate	335℃	-70℃	<0.01%	○
DP	Ben988과 동일성분	~230	-30℃	<0.01%	小

DE	DEGDB(Diethylene Glycol Dibenzoate)	~240	16℃	-	小 ester
DEG	Diethylene Glycol	245	-10.5℃	10%	○
Eastman 168	Di-Ethylhexyl Ester	400℃	-48℃		○
Eastman TXIB		280℃	-40℃	0.42%	○
EG(MEG)	(Mono~)Etylene Glycol	198	-13℃	10%	○
Ethyl Carbitol	diethylene glycol monoethyl ether	197℃	-76℃	<10%	
Glycerine		290	17.8℃	혼화가능	○
Hercoflex 900	Polyester	238℃ (flash point)			
Hexylene Glycol(HG)	2-Methyl-2,4-Pentanediol	198℃	-40℃	soluble	○
LGflex BET		346℃			○
LGflex EBN		338℃			○
LGflex EBNW	Diethylene Glycol Ester	408℃	-61℃	<0.002%	○
Lgflex EHEH		278℃	-47℃	0.055%	
Methyl Cellosolve Acetate (2-Methoxyethyl Acetate)	Ethylene Glycol Monoethyl Ether Acetate	145℃	-65	miscible	大
PG	Propylene glycol // C3H8O2	187.6	-59℃	10%	大
Proplene Glycol Butyl Ether		71~7℃			大
Plastilit 3060	Polypropylene glycol alkylphenyl ether			약간 용해	○
Plastilit 3431	2-Phenoxyethanol, (2-hydroxyethyl)phenyl ether	244~250℃	13℃	24%	小
TEG	Triethylene Glycol		-7.2℃	10%	○
Texanol	Eater Alcohol	255~260.5℃	-50℃	0.90%	大
Uniflex 314	Polyesters(Adipic Acid Polymers with a Diol)	-	-	<0.1%	○

표 3-2. 40% 20000cps/25℃ 목공 접착용 PVAc homo-polymer 에 적용 물성 비교

	BP	FP	냄새	점 도	고형분	Tg	4℃ 건조film	내수1차	내수2차	내수3차
가소제無				38000	41.2%	34.0℃	-			
DBP(기준)	340	-35	-	29000	43.3%	15.2℃	투 명	35/36	28/28	26/30
ATBC		173	-	31000	44.3%	15.9℃	투 명	32	33	20
BCA	246.7	-35	-	24000	41.1%	4.6℃	투 명	24	32	23
DBE	225	-20	과일향	24000	40.2%	7.7℃	투 명	40	33	59
DP	230	-30	sweet	30000	43.8%	17.7℃	백 탁 (80~90%)	48	46	47
EBNW	408	-61	-	28000	42.3%	14.1℃	투 명	16	-	-
K-flex500	~235	~0	sweet	29000	42.8%	17.5℃	백 탁 (50~60%)	22	38	44
Plastilit3060			-	27000	43.9%	14.5℃	투 명	24	32	31
TXIB	280	-40	-	29000	42.7%	16.7℃	백 탁 (50~60%)	28	28	21

다. 결과 및 고찰

대표적인 PVAc (초산 비닐 수지) 목공용 접착제인 (주)오공의 품명 205 제품 (40~42%, 20000~25000 cps/25℃) 제품에 친환경 가소제인 E사의 poly ester계(이하 A), 미국 V사의 benzoate 계 두종(이하 B,C) L사의 di-ethylene glycol ester (이하 D)계등을 사용하여 접착력 및 저온 필름 형성능 (백화현상 확인), 상태 및 저온 접착력, 내수접착력 등을 확인하였다.

그중 D제품은 저온 백화현상등이 심하여 몇가지 양호한 제품들을 추려서 그 제품들을 주로 첨가하여 %별 물성 비교 실험을 하였다. 또한 백화현상 및 저온 필름 현상은 약간 부족하나 접착력이나 제반 물성이 우수한 제품에 대해서는 보조 첨가제로 몇가지 test를 거친 결과 글리콜 에테르 계 첨가제를 첨가시 양호한 저온 필름 형성능을 나타 내었으므로 이를 소량 첨가 하여 제반 물성을 비교 테스트 하였다.

EVA계 접착제의 무프탈레이트화 실험도 병행 하였는데 이 제품은 무용제 제품과 같은 Base의 제품에 해당하므로 무용제 타입의 접착제 개발 항목에 같이 통합하여 결과를 나타내었다.

표 3-3. 가소제별 내수 비교 결과

	내수 접착력
205(DBP,PG520無)+DBP 8%	34.5
205(DBP,PG520無)+DBP 10%	26.3
205(DBP,PG520無)+DBP 12%	15.7
205(DBP,PG520無)+A 8%	39
205(DBP,PG520無)+A 10%	27.1
205(DBP,PG520無)+A 12%	16.8
205(DBP,PG520無)+B 8%	38
205(DBP,PG520無)+B 10%	39.4
205(DBP,PG520無)+B 12%	29.2

내수 접착력 - 하루 압착 후 30oC 3hr, 20oC 10min침지후 측정.

같은 양의 가소제별 가소제별 내수 접착력 테스트 결과 DBP에 비하여 V사의 벤조에이트 제품의 내수 접착력이 우수한 결과를 나타내었다. E사의 폴리에스터계 가소제A는 동량 사용하였을때 내수 접착력의 약간 동등한 결과를 나타내었는데 접착력 재현성 test를 추가로 하고 저온 필름 형성 능 및 물성을 확인하기 위하여 저온 백화 현상을 가소제 %별로 측정하기로 하였다.

표 3-4 가소제별 접착력

	상태 접착력			내수접착력		
	8%	10%	12%	8%	10%	12%
DBP	161	136	124	41	33	14
가소제A	152	139	116	63	56	50
가소제B	167	156	147	73	63	59

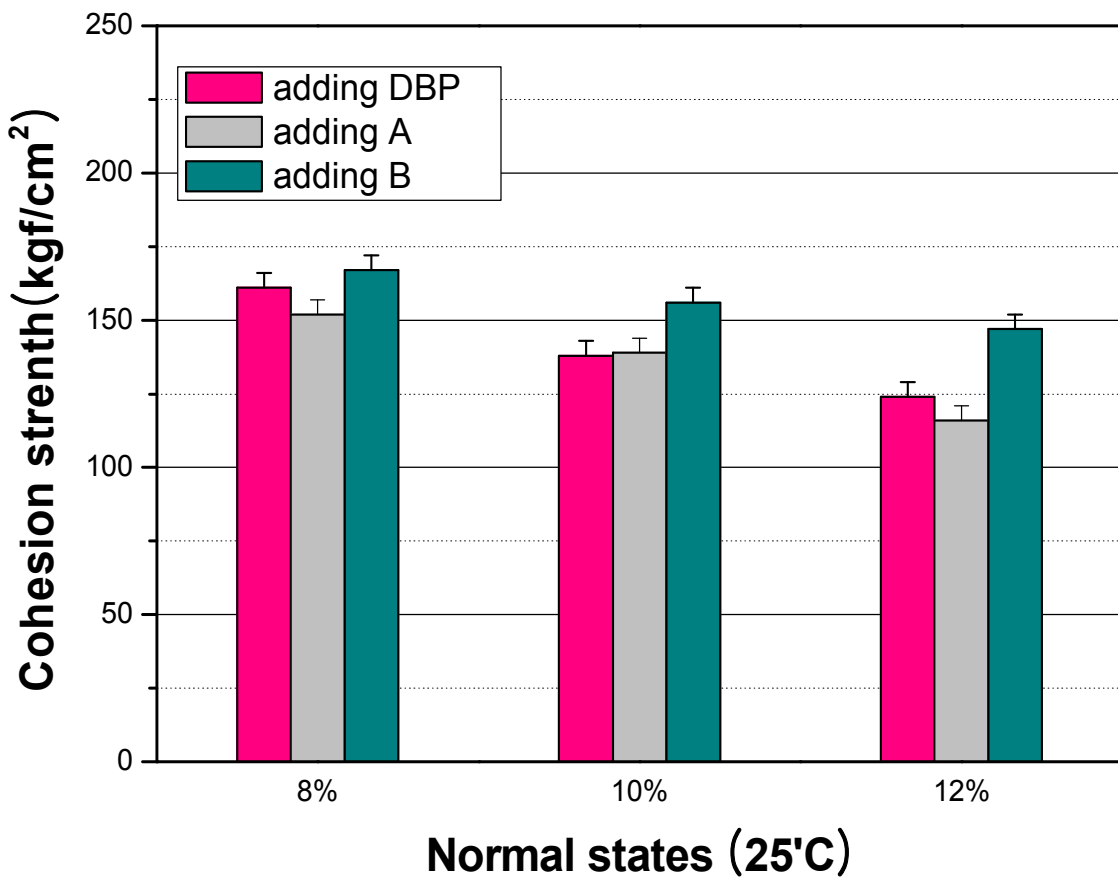


그림 3-1. 가소제별(%) 상태 접착력

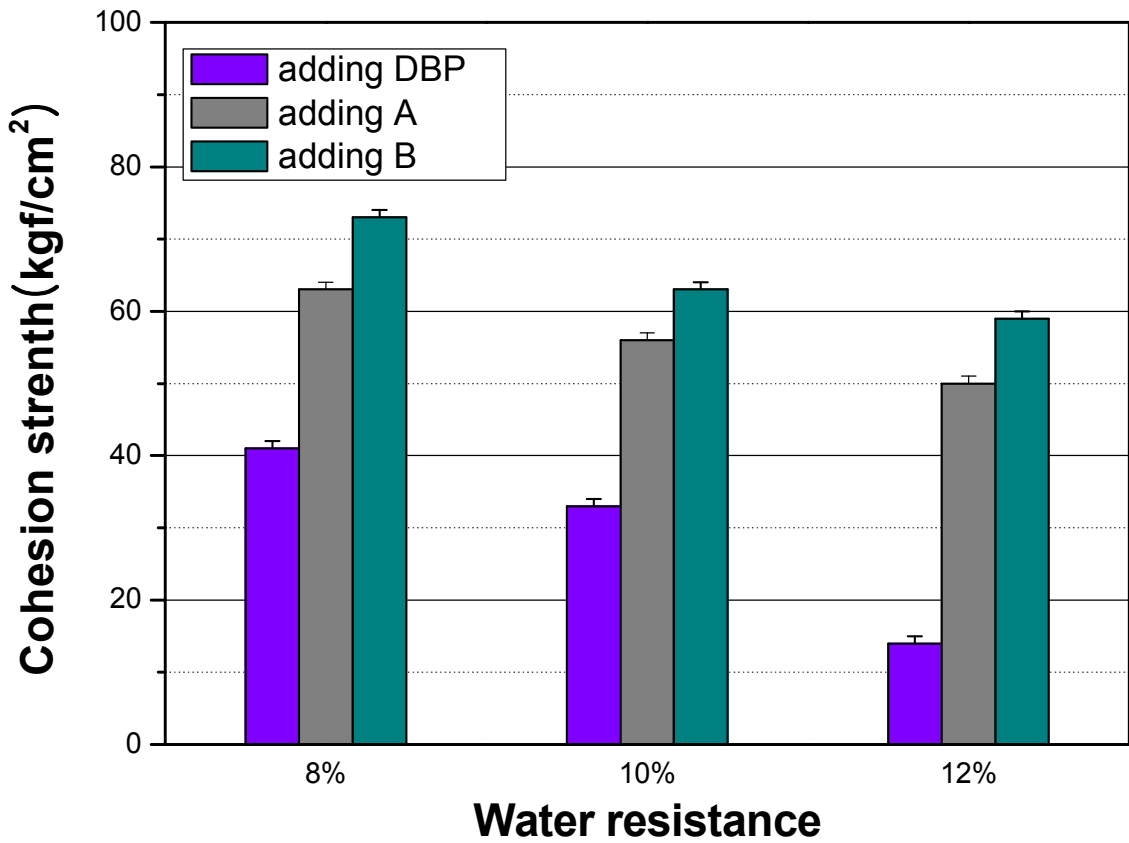


그림 3-1. 가소제별(%) 내수 접착력

몇차례에 걸친 접착력 재현성 실험을 해본 결과 접착력에 있어서 각종 가소제 별로 나온 결과 폴리에스터 계의 A가소제와 벤조에이트 계의 B가소제가 양호한 결과를 나타내었다.

표 3-5. 가소제별 접착력 및 백화 현상

	상태 접착력	내수 접착력	30분	60분
205(DBP,PG520無)+가소제A 8%	155	41	95%	90%
205(DBP,PG520無)+가소제A 10%	137 (20%)	33	90%	50%
205(DBP,PG520無)+가소제A 12%	124	14	80%	40%
205(DBP,PG520無)+가소제B 8%	151	63	95%	70%
205(DBP,PG520無)+가소제B 10%	139 (5%)	56	90%	60%
205(DBP,PG520無)+가소제B 12%	116	50	85%	55%

접착력에서 양호한 결과를 나타낸 두 가소제를 함량(%)별로 첨가하여 저온 필름 형성 실험 접착력 test와 병행하여 진행하였다. 유리판에 도포하여 저온 보관하여 백화현상이 남아있는 %별로 나타내었다. 가소제A는 양호한 결과를 나타내었으며 DBP와 비교하여서도 1%가량 적은 양으로도 우수한 결과를 나타내었으나, 접착력에서 우수한 결과를 나타낸 가소제B는 저온 백화현상에서 약간 백화가 심하여 떨어지는 현상을 보였다. 그 외의 가소제들도 테스트는 하였으나 저온 백화 현상이 현저하게 심하여 data에서 제외하였다. 또한 접착력에 있어서는 역시 벤조에이트계의 가소제B를 사용한 제품에서 현저히 우수한 결과가 나타났다.

표 3-6. 보조 첨가제를 같이 사용한 가소제별 양별 백화 현상

	30분	60분	90분	120분
205(DBP,PG520無)+가소제A 6%+첨가제1%	100%	100%	100%	90%
205(DBP,PG520無)+가소제A 7%+ 첨가제1%	100%	100%	95%	60%
205(DBP,PG520無)+가소제A 9%+ 첨가제1%	100%	100%	95%	30%
205(DBP,PG520無)+가소제B 8%+ 첨가제2%	100%	100%	95%	10%
205(DBP,PG520無)+DBP 8%	100%	95%	95%	95%
205(DBP,PG520無)+가소제A 6%+ 첨가제1%	100%	95%	90%	80%
205(DBP,PG520無)+DBP 10%	100%	95%	90%	75%
205(DBP,PG520無)+가소제A 7%+ 첨가제1%	100%	95%	85%	75%
205(DBP,PG520無)+DBP 12%	100%	95%	85%	60%
205(DBP,PG520無)+가소제A 9%+첨가제 1%	100%	99%	85%	10%
205(DBP,PG520無)+DBP 8%	100%	99%	95%	70%
205(DBP,PG520無)+가소제A 7%	100%	99%	95%	0%
205(DBP,PG520無)+DBP 10%	95%	85%	40%	0%
205(DBP,PG520無)+가소제A 8%	95%	85%	60%	20%
205(DBP,PG520無)+DBP 12%	99%	90%	20%	0%
205(DBP,PG520無)+가소제A 10%	99%	95%	0%	0%

접착력이 양호했던 두 가소제 첨가량에 따른 백화현상 test결과 가소제B의 저온 필름 형성능이 약간 떨어지게 나타나 보조 첨가제인 고비점 용제를 첨가하여 백화 현상을 비교 하였다. 고비점 용제 글리콜 에테르계를 소량 첨가할 경우 적은양의 가소제를 사용하여도 현저히 백화현상이 향상 되는 결과를 얻을 수 있었다. 가소제 A의 경우도 DBP보다 2% 적게 사용한 후 첨가제를 1% 추가 하게되면 양호한 결과를 얻을 수 있었고, 백화현상이 DBP보다 심하던 가소제B의 경우도 첨가제와 병행하면 현저히 우수해 지는 결과를 얻을 수 있었다.

이는 친환경 가소제를 사용 할 경우의 저온 필름 형성능 저하 및 저온 물성 저하를 개선 시킬 수 있을 뿐 아니라 친환경 가소제의 경우 기존 프탈레이트계 가소제에 비해 가격이 약간 상승하는데 첨가량을 소량이라도 줄이게 됨으로 인해 가격적인 메리트를 부여 할 수 있을 것으로 보인다.



위의 접착력 TEST는 모두 아래와 같은 조건으로 실험 하였다.

- v KS규격:KSM3700  
(초산비닐수지 에멀전 목재 접착제)
- v 접착강도
- v 상태:100kgf/cm2이상
- v 내수:40kgf/cm2이상
- v KS규격 : KSM3721  
(접착제의 압축 전단 접착 강도 시험 방법)
- v 상태시험: 도포후 접착후 24시간 press후 48시간 이상 방치 후 테스트
- v 내수시험: 상태시험 상태에서 30℃ 3시간 20℃ 10분간 침지후 테스트

표3-7. 추가 원료 대체 테스트

	상태 접착력	내수 접착력	저온접착력
205	166.5 (30%)	71.9	124.8
p17 사용	154.1	61.7	124.8 (10%)
GM-14사용	187.3 (15%)	88.5	137.8
NP1050사용	144.1 (20%)	78.7	115.2 (20%)
대체NP사용	134.5 (30%)	53.3	122.4

기존 제품에서 주 원료인 PVA를 대체하는 테스트와 이번 과제에는 포함하지 않았으나 추가 규제 되기 시작한 알킬페놀계 (현재 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르) 계면활성제에 대하여도 추가 대체하여 추가적인 친환경화 test를 병행 하였다.

#### 라. 결론

이와 같은 기초 실험을 통하여 무프탈레이트 계의 PVAc와 EVA계 목공용 접착제를 친환경 가소제 종류별 제조 하여 실험하였고, 접착력 및 저온 안정성등의 물성을 확인하였다. 친환경화 함에따라 부족되는 저온 특성등은 글리콜 에테르계 등의 보조 첨가제를 사용하여 개량하여 제반 물성이 프탈레이트계보다 우수하게 얻어짐을 알수 있었다. 그리고 친환경 가소제 양을 줄임에 따라 원가 개선도 가능하였다. 또한 무프탈레이트 외에도 NP계 가소제등을 대체 하고 기타 원료를 대체하는 추가 실험도 진행하였다.

무프탈레이트 타입은 2차년도 까지의 결과로 가격 상승 없이 개발 가능성이 확

인 되었고 물성 실험도 진행 되었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 친환경 가소제 6종을 선정하여 고형분40%의 PVAc 접착제에 적용하여 추가 보완 실험을 3차년도에 진행하여 시생산 하여 물성의 재현성을 측정하고 이를 목공 시장 및 업체에 적용하여 현장 적용 가능성을 확인하였다.

### 3. 실험방법

#### 가. 재료

PVA(polyvinyl alcohol, 폴리비닐알코올)는 중합도 2400, 2000 및 1700의 검화도 88%(제품명 P24, P20, P17)와 중합도 2200의 검화도 98%(제품명 AH22)을 사용하였고, Emulsifier(유화제)는 polyoxyethylene nonylphenyl ether HBL=17.8 및 12.3인 제품을 사용하였다. Monomer(단량체)로는 vinyl acetate monomer(초산비닐단량체), butyl acrylate monomer(아크릴산에스테르), acrylic acid(아크릴산)는 99.5% 순도를 가진 Junsei chem. 제품을 사용하였고, VAE(Vinyl acetate-ethylene 에멀전)는 시판제품 중 Air products의 EP706(Tg 0°C)과 AF401(Tg -15°C)를 사용하였다. Plasticizer(가소제)는 dibutyl phthalate(DBP, Junsei chem.)를 사용하였고, 개시제로 ammonium persulfate(APS, 98.0%, Junsei chem.)를 사용하였다.

#### 나. 무가소제 타입 PVAc 접착제 합성

##### Sample A (이하 A)

교반기가 설치된 반응기내에 물330g를 넣고 PVA P17을 13g, P24를 9g, 유화제(HBL=17.8)를 0.7g 넣는다. 교반속도를 130rpm으로 유지하면서 반응기내의 내용물을 80°C까지 올려서 용해한다. 내용물의 완전용해 후 APS를 넣고 초산비닐단량체 220g를 4시간에 걸쳐 dropping하면서 반응을 진행한다. 반응완료 후 50°C이하로 냉각하여 DBP 22g를 섞는다.

##### Sample B (이하 B)

A와 같은 방법으로 합성하고, 반응완료 후 50°C이하로 냉각하여 DBP 26g를 섞는다.

##### Sample C (이하 C)

교반기가 설치된 반응기내에 물330g를 넣고 PVA P24를 20g, P20을 15g, 유화제(HBL=12.3)를 0.9g 넣는다. 교반속도를 130rpm으로 유지하면서 반응기내의 내용물을 80°C까지 올려서 용해한다. 내용물의 완전용해 후 APS를 넣고 초산비닐단량체 180g, 아크릴산에스테르(Butyl acrylate monomer) 16g, 아크릴산(Acrylic acid)

5g를 4시간에 걸쳐 dropping하면서 반응을 진행한다. 반응완료 후 50℃이하로 냉각하여 DBP 8g를 섞는다.

Sample D (이하 D)

교반기가 설치된 반응기내에 물330g를 넣고 PVA P24를 17g, P17을 11g, AH22를 9g, 유화제(HBL=12.3)를 0.5g 넣는다. 교반속도를 130rpm으로 유지하면서 반응기내의 내용물을 80℃까지 올려서 용해한다. 내용물의 완전용해 후EP706 100g 및 APS를 넣고 초산비닐단량체 167g, 아크릴산(Acrylic acid) 1g를 4시간에 걸쳐 dropping하면서 반응을 진행한다.

Sample E (이하 E)

D와 같은 방법으로 합성하며, EP706 대신 AF401 100g을 사용하여 합성한다.

각 Sample 성분들 중 VAM 및PVA는 공통적으로 사용되었으며, C의 경우에만 고점도 PVA가 소량 더 사용되었다. 가소제 및 Tg의 차이에 대한 물성변화를 보기 위해 A와 B의 경우 DBP의 양을 단량체 대비 각10%, 12%로 변화를 주었으며, C와 D, E의 경우 가소제의 양을 줄이거나 넣지 않았다. D와 E의경우는 Tg가 다른 VAE 2종을 사용하였다. 각 사용량은 표3-8.에 나타내었다.

표3-8. Composition of products

	A	B	C	D	E
WATER(g)	330	330	330	330	330
PVA	22	22	35	37	37
VAM	220	220	180	167	167
Acrylate			16		
Acrylic acid			5	1	1
DBP	22	26	8		
VAE				100(Tg0℃)	100(Tg-15℃)

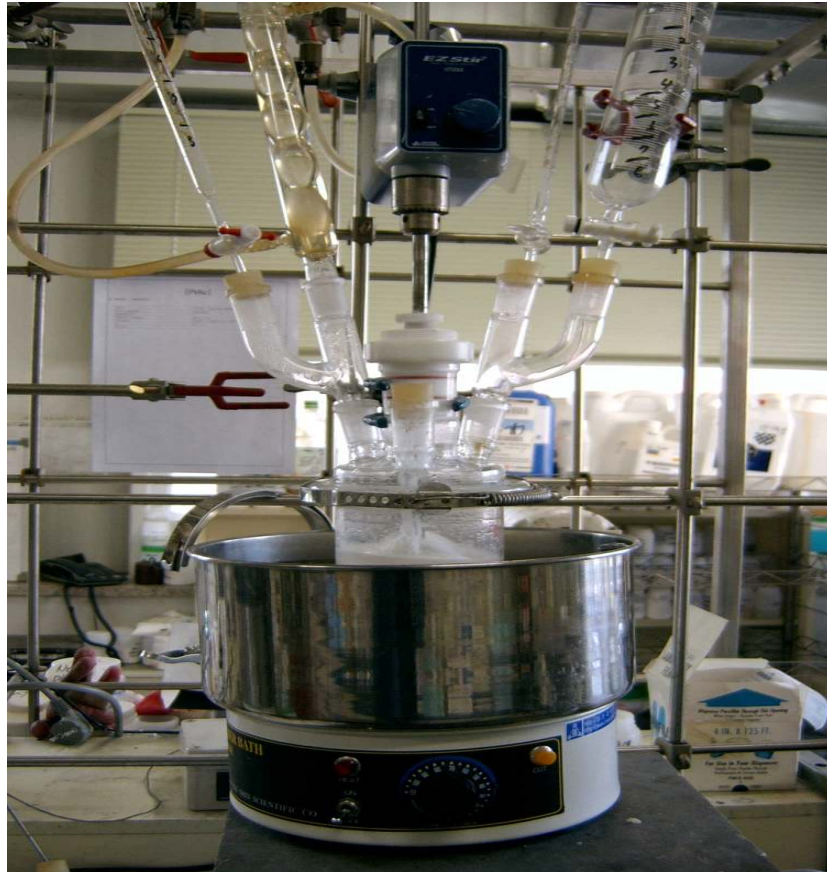


그림 3-3. Reactor for synthesis

다. 친환경 무프탈레이트 가소제 배합

Sample EFP (Eco-friendly plasticizer)-1 (이하 'EFP-1')  
A와 같은 방법으로 합성하고, 반응완료 후 50°C이하로 냉각하여 4cyclohexane-1,2-dicarboxyl acid dialkyl ester 26g를 섞는다.

Sample EFP-2 (이하 'EFP -2')  
A와 같은 방법으로 합성하고, 반응완료 후 50°C이하로 냉각하여 diethylene glycol dibenzoate, dipropylene glycol dibenzoate blend 26g를 섞는다.

Sample EFP -3 (이하 'EFP -3')  
A와 같은 방법으로 합성하고, 반응완료 후 50°C이하로 냉각하여 DPGDB (Dipropylene glycol dibenzoate) 26g를 섞는다.

Sample EFP -4 (이하 'EFP -4')  
A와 같은 방법으로 합성하고, 반응완료 후 50°C이하로 냉각하여 diethylene

glycol ester 26g를 섞는다.

Sample EFP -5 (이하 'EFP -5')

A와 같은 방법으로 합성하고, 반응완료 후 50°C이하로 냉각하여 acetyl tributyl citrate 26g를 섞는다.

Sample EFP -6 (이하 'EFP -6')

A와 같은 방법으로 합성하고, 반응완료 후 50°C이하로 냉각하여 2,2,4-tri-1,3-pentandiol diisbutyrate 26g를 섞는다.

표 3-9. Composition of products (Non-phthalate plasticizer blends)

	Chemical name	Boiling point(°C)	FP	Solubility/water
	Dibutyl phthate (DBP)	340°C	-35°C	0.04%
EFP-1	4cyclohexane1,2dicarboxyl acid dialkyl ester			
EFP-2	Diethylene glycol dibenzoate Dipropylene glycol dibenzoate blend	232~234°C	<16°C	insoluble
EFP-3	DPGDB(Dipropylene glycol dibenzoate)	232°C	-40°C	<0.01%
EFP-4	Diethylene glycol este			
EFP-5	Acetyl tributyl citrate(ATBC)	410°C		insoluble
EFP-6	2,2,4-tri-1,1,3-pentandioldiisobutyrate (TXIB)	280°C	-40°C	0.42%



그림 3-4. Plasticizer blends

#### 라. 특성실험

##### (1) 물성측정

Viscosity (점도)는 RION viscotester VT-04를 사용하였고, 측정온도는 25℃로 하였다. Solid content (고형분, %)는 150℃에서 30분간 건조시켜 그 양을 측정하였다. Glass Transition temperature (유리 전이 온도, Tg)는 DSC-2010(TA instrument)을 이용하여 측정하였고, Particle size (입자경)는 Particle sizer(shinadzu SALD1100)을 사용하여 측정하였다.



그림 3-5. Viscometer (Brookfield RV-1+)

## (2) 시험편제작

시험편 재료는 함수율 15% 이하로 건조한 비중 0.5 이상의 25mm×30mm 나무를 사용하였다. 미리 잘 혼합한 접착제를 접착면의 양면 각각에 약 100g/m<sup>2</sup>를 도포하여 맞붙이고서 5-10kgf/cm<sup>2</sup>의 하중으로 10분간 이내 압축하여 20±2℃에서 그대로 24시간 방치한다. 압력제거 후 48시간 방치한 다음 상태 및 내수 접착력을 실행하였다.

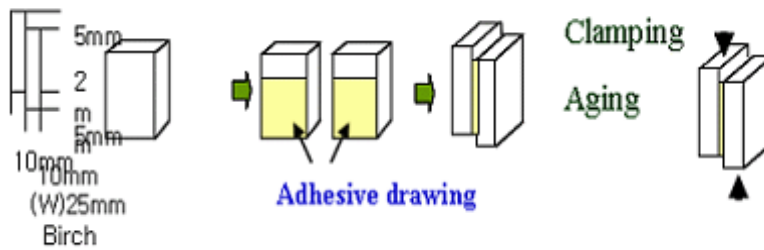


그림 3-6. Test sample preparation for adhesion force

## (3) Adhesion force (접착강도)

### (가) 상태 접착력

준비된 시험편을 UTM(shimadzu AG-2000A, 만능시험재료기)을 사용하여 압축전단강도를 측정하였다.

### (나) 내수 접착력

준비된 시험편을 30±1℃의 물속에 3시간 침지하고, 다시 20±1℃의 물속에 10분간 침지한 후 젖은 그대로의 상태에서 UTM(shimadzu AG-2000A, 만능시험재료기)을 사용하여 압축전단강도를 측정하였다.

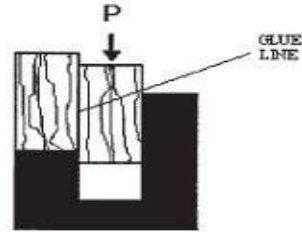


그림 3-7. Shear strength test model in the universal test machine united testing machine (UTM Shimadzu AG-2000A )

(4) MFT (minimum flim forming temperature, 필름조막 온도)

시료를 깨끗한 슬라이드 유리 위의 한쪽 면에 넓게 도포하고, 소정의 온도 및 습도를 유지하면서 건조시켜 두께 0.1-0.3mm의 균일한 피막을 만든다. 건조물이 균일한 연속 피막인지의 여부와 피막이 백탁되어 있는지의 여부를 육안으로 관찰한다.







그림 3-8. Incubator (LLF-404SR-H) / Applicator

(5) Glass Transition temperature (유리 전이 온도)  
Tg는 DSC-2010(TA instrument)을 이용하여 측정하였다.

(6) Particle size (입자경)  
Particle sizer(shinadzu SALD1100)을 사용하여 측정하였다.



그림 3-9. Particle size analyzer (SALD1100)

#### 4. 결과 및 고찰

##### 가. 무가소제 타입 합성 접착제의 물성 평가

###### (1) 일반물성

합성품에 대한 기본적인 물성을 표3-10.에 나타내었다.

표3-10. Properties of product

	A	B	C	D	E
Viscosity(cps)	25000	24000	86000	28000	24000
Solid content(%)	41.2	41.0	42.0	41.7	41.2
Plasticizer 1)	DBP(10%)	DBP(12%)	DBP(4%)	-	-
Tg(°C)	18.59	15.60	21.31	38.62	35.43
Particle size(μm)	3.12	3.23	3.16	2.58	2.41

\* Plasticizer의 양은 monomer에 대한 무게비로 나타냄

점도는 PVA의 종류 및 사용량에 따라 일부 다르게 나오는데, 일반적으로 고점도 PVA를 사용하거나 상대적으로 많은 양을 사용할 경우 최종합성품의 점도는 높게 나온다. C의 경우 고점도 PVA가 좀 더 사용되었고, acrylic acid의 사용량이 많아 입자간 수소결합이 A와 B에 비해 더 발생하여 점도가 높게 합성되었다. 무가소제 합성품인 D와 E는 A와 B에 비해 PVA 양을 많이 사용하였음에도 저점도인 VAE 에멀전의 영향으로 인해 25000~30000cps 범위내의 유사한 점도로 합성되었다. 고형분은 접착력 실험조건을 맞추기 위해 40~42%을 유지하였다.

일반적인 경우 가소제가 투입되지 않은 초산비닐수지의 Tg는 35~40°C를 나타내는데 A와 B의 경우처럼 DBP를 투입하여 사용하기에 적합한 15~20°C의 낮은 Tg를 갖는 수지를 만든다. DBP의 투입양이 많을수록 낮은 Tg를 갖는 수지가 만들어지나 무한정 낮은 Tg의 수지를 만들 수 없는 것으로 알려져 있다.(Warson, 1978) C의 경우 DBP의 투입양은 적지만 acrylate의 공중합으로 비교적 낮은 Tg의 수지가 합성되었다. 반면 D와 E는 가소제의 투입이 없었으므로 높은 Tg의 수지가 합성되었으며, 낮은 Tg의 VAE 에멀전을 사용한 E가 더 낮은 Tg를 나타내었다. 입자경은 A, B, C보다 VAE 에멀전을 공중합한 D, E가 약 0.5μm 정도 더 작게 나왔으며, 입자경이 작은 VAE 에멀전을 사용한 결과라 판단되어 진다.

###### (2) MFT (minimum film forming temperature, 필름 조막 온도)

수성접착제(에멀전 type)가 접착력을 발휘하기 위해서는 물이 휘발되면서 필름이 형성되어 피착제와의 결합이 이루어져야 하는데, 동절기에 접착제를 사용시 볼 수 있는 백탁현상은 물이 휘발되지 못하고 필름내에 갇혀 발생하는 접착불량의 한 예이다. 따라서 접착제의 사용온도에 따라 수성접착제의 접착력은 밀접한 관계를 갖는다. 이러한 백탁현상은 물이 잘 휘발되지 못하는 저온에서 더 두드러지며, 물이 어는온도인 0°C를 접착제 사용의 한계라 보고 있다. MFT는 수성접착제가 어느 정도의 저온까지 필름이 형성되어 접착력을 발휘할 수 있는지를 나타내는 중요한 척도가 된다. 이전까지 낮은 Tg의 수지 에멀전일수록 우수한 저온 MFT특성을 갖는 것이 일반적인 경우였다. (Warson *et al.*, 2001)

표3-11.에서 볼 수 있듯이 가소제(DBP)를 많이 사용할수록 우수한 저온 MFT 특성을 나타내었으며, DBP와 acrylate를 사용한 경우 acrylate의 역할보다는 가소제에 의해 저온 MFT 특성이 좌우되었다. 이는 Tg가 낮을수록 우수한 저온 MFT 특성을 나타내는 결과와 일치 하였다. 반면 VAE 에멀전을 초산비닐단량체와 공중합한 D와 E의 경우는 높은 Tg임에도 불구하고 매우 우수한 저온 MFT 특성을 나타내었다. D의 경우는 수성접착제 사용의 한계라 할 수 있는 0°C까지 필름이 형성되었다.

표3-11. Minimum flim forming temperatures of products

	A	B	C	D	E
MFT(°C)	>5	>4	>5	>5	>0

### (3) Adhesion force (접착강도)

#### (가) 상태 접착력

가소제(DBP)는 그 사용량이 늘어날 경우 저온 MFT특성을 나타내는 등 수지의 물성개선에 필요하지만 접착력 면에서는 단점으로 작용한다. 그림3-10.에서 볼 수 있듯이 A와 B의 경우 가소제의 사용량이 많은 B가 상태접착력면에서 부족한 것을 알 수 있다. 또한 가소제는 접착 후 오랜시간 경과 뒤 목질 내부로의 migration이 발생하여 접착력 및 접착수지 자체의 물성 변화를 가져온다고 알려져 있어 경우에 따라서는 문제가 발생할 수 있다. (Pizzi, 2003) C는 가소제 투입이 적음에도 불구하고 상태접착력이 낮은 것은 acrylate와의 공중합 수지이기 때문인 것으로 판단된다. 무가소제 합성품인 D와 E는 가소제를 넣은 기존의 시판되고 있는 합성품에 비해 다소 낮은 상태접착력을 나타내었지만, 모두 피착제가 파괴되는 한계를 넘어선 수치였다. D와 E의 경우에서도 더 낮은 Tg의 E가 상태접착력 면에서는 부족한 것을 알 수 있다.

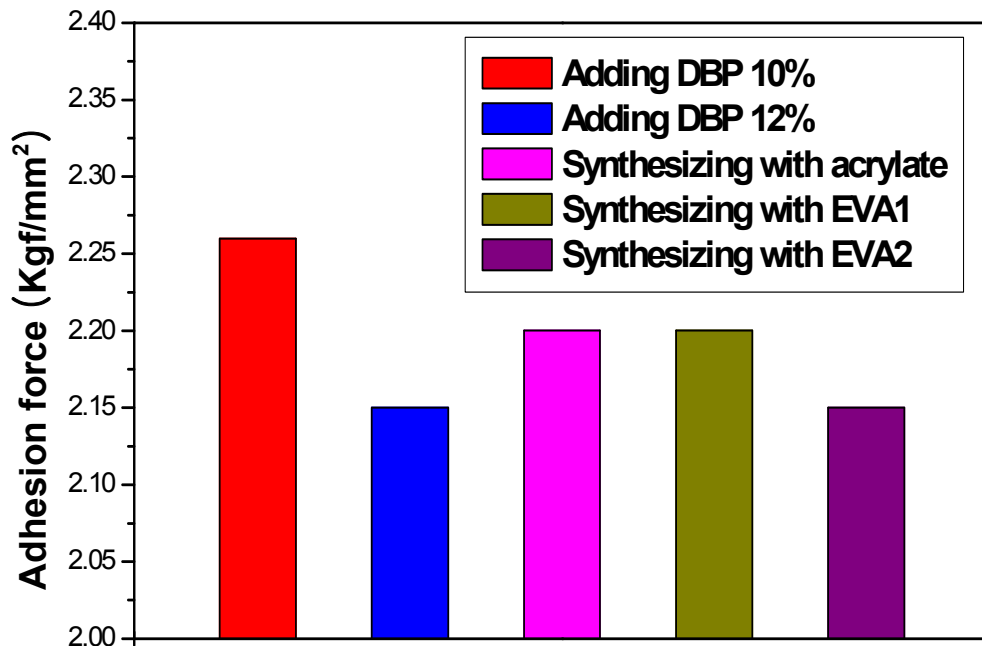


그림3-10. Adhesion force of products

(나) 내수 접착력

가소제(DBP)는 그 사용량이 많아질수록 내수접착력에서도 악영향을 가져오는데, 그림3-10.에서 볼 수 있듯이 B에 비해 A가 더 우수한 내수접착력을 나타내었다. 뿐만 아니라 C도 적은 DBP 사용량 및 소수성인 acrylate를 공중합한 것과 맞물려 B보다 우수한 내수접착력을 나타내었다.

무가소제 합성품인 D와 E는 상대접착력이 가소제(DBP)를 넣은 기존 시판품에 비해 다소 부족하지만 내수접착력은 월등히 우수한 성능을 나타냄을 그림3-11.에서 알 수 있다. 이는 소수성을 갖는 VAE의 ethylene사슬의 영향으로 내수성이 크게 강화된 것으로 판단된다.

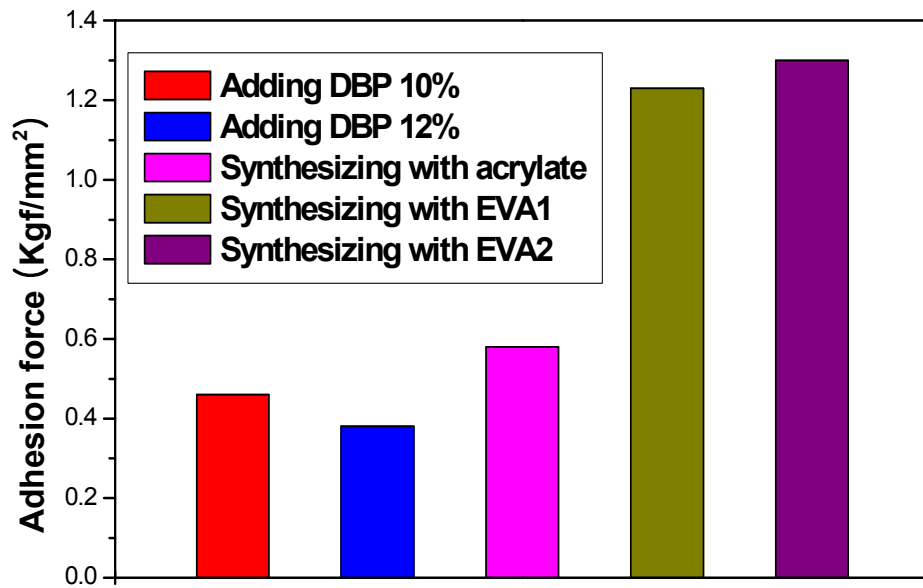


그림3-11. Water resistance of products

(㉔) 저장안정성

그림 3-12은 무가소제 합성품의 저장안정성을 50℃에서 한달에 걸쳐 보관하면서 25℃에서 점도경시변화를 확인한 결과이고, 그림 3-13은 4℃에서 한달에 걸쳐 보관하면서 4℃에서의 점도 경시변화를 확인한 결과이다.

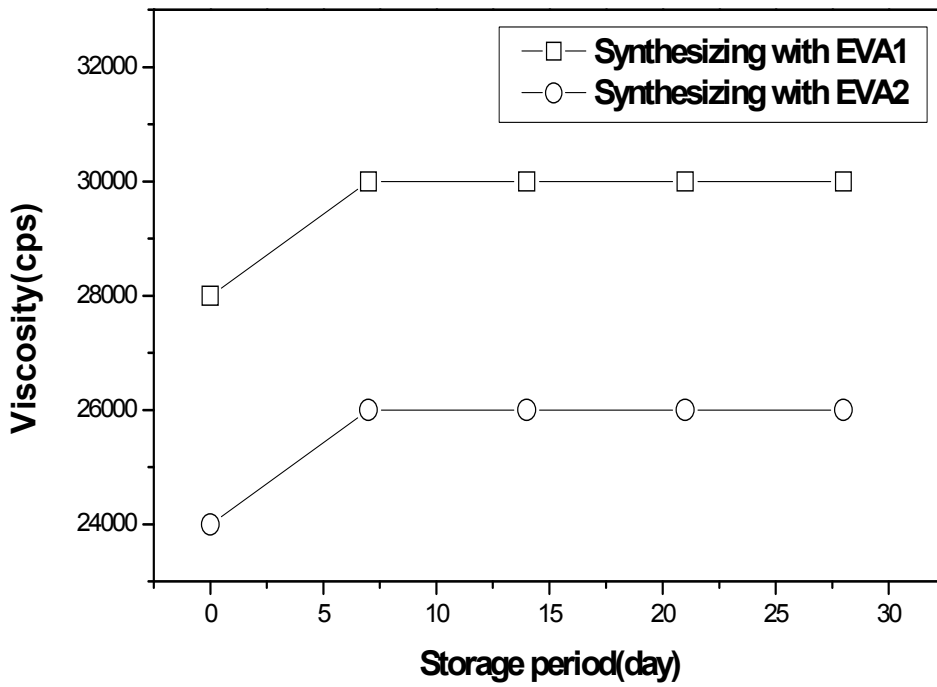


그림3-12. Storage stability (50°C)

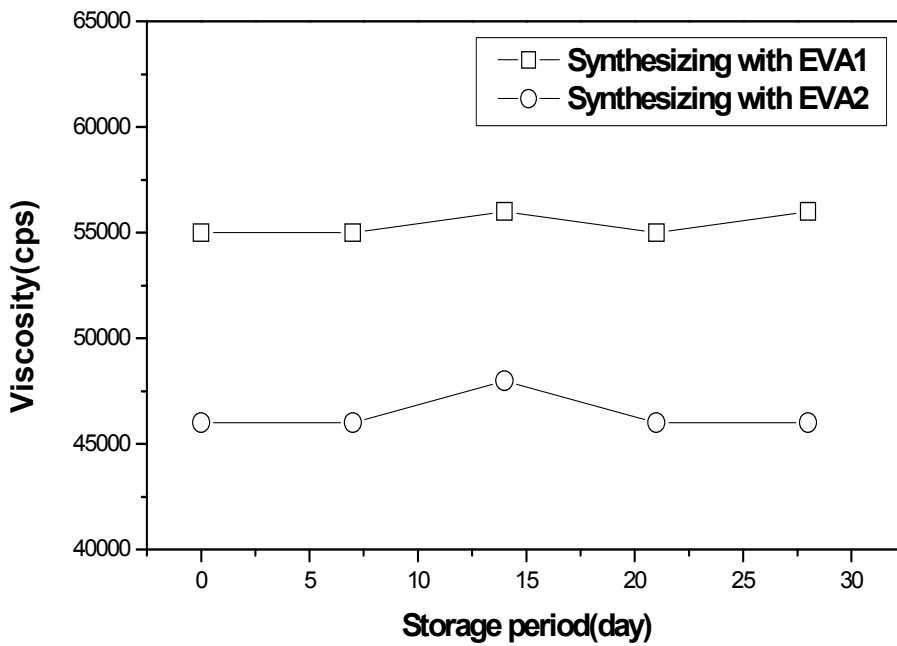


그림 3-13. Storage stability (4°C)

(㉔) 저온 필름 형성 능력

아래 사진은 통상적으로 수성 접착제의 MFT온도인 4℃로 설정된 배양기 (incubator)안에서 접착제를 도포하여 필름이 투명하게 형성되는 정도를 확인한 결과이다.

그림 3-14는 기존 DBP를 사용한 경우의 비교예로써 합성 vinyl acetate monomer 대비 8%, 10%, 12%로 증량하여 첨가함에 따라 가소제를 사용하지 않은 접착제 대비 백화 현상이 개선되어 가소제의 양에 따라 투명도가 향상되며 고르게 건조피막을 형성하는것을 확인 할수 있었다.

그림 3-15는 아크릴과 EVA 수지를 seed로 하여 합성한 PVAc에멀전의 MFT 측정 결과로 4℃에서 모두 가소제 첨가 없이도 우수한 저온 필름 특성을 나타내어 저온에서의 접착 특성이 우수하여 실제 접착 작업에 적용시 문제없음을 확인할 수 있었다.



PVAc base DBP 8%



DBP 10% DBP 12%

그림 3-14 Film transparency of PVAc using DBP at 4℃



**B (DBP12%) C (DBP4%,  
Acrylate)**



**D (EVA1) E (EVA  
non-plasticizer)**

그림 3-15 Film transparency of non-plasticizer PVAc at 4℃

#### (4) 무프탈레이트 가소제 배합 제품을 물성 평가

##### (가) 일반 물성

무가소제 타입제품의 합성을 3.1에서 하였는데 이러한 제품은 전반적인 물성은 양호하나 합성시 EVA 수지를 seed로 하여 중합함에 따라 신규 공정이 하나 더 추가되는 부분과 EVA emulsion 수지의 가격으로 인해 제품의 원가의 상승을 가져오는 단점이 있다. 이에 공정 및 원가 변동이 없는 친환경 가소제를 종류별로 동량 투입하여 일차물성을 확인 하고자 6종의 친환경 가소제를 선정 하였는데 그 중 EFP-6(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiol diisbutyrate)는 자체적으로도 DBP에 비해 휘발이 빨라 제품의 물성을 측정하는 척도인 고형분 함량에서 자체적으로도 60% 수준 밖에 나오지 않고 접착제를 배합한 후에도 고형분이 저하되어 EFP-6 를 제외하고 실험을 진행하였다.

또한 EFP-5(acetyl tributyl citrate)는 현재 유럽등지에서 완구등에 일부 적용이 되고 있는 제품이나 가격이 너무 고가 이어서 물성 비교 대상에서 제외하였다 아래 그림 3-16은 가소제 단독의 고형분율(solid content) 비교하였고, 그림 3-17은 PVAc접착제에 투입한 상태의 고형분 측정 결과이고 이를 통해 EFP-6은 에멀전에 함유시 휘발시간이 빨라 제품의 기본 물성의 하나인 solid content에 영향을 미침을 확인할 수 있었고 이는 또한 친환경성을 측정하는 척도인 휘발성 유기화합물(TVOC)의 발생을 야기할 수 있으므로 EFP-6을 제외하고 실험을 진행하였다.

저온 필름형성 특성을 예상해 볼수있는 Tg값은 EFP-1는 DBP보다약간 우수하고 EFP-5,EFP-6은 비슷한 수준이고 EFP-2, EFP-3은 약간 높은 정도이고 EFP-4는 많이 높은것으로 나타났다.

친환경 가소제 실험에서는 고형분이 낮은 EFP-6과가격이 비싼 EFP-5를 제외한 나머지 4종의 친환경 가소제를 가지고 실험을 진행하였고 단독 사용시 부족한 저온 물성등은 확인을 한후 보조 첨가제를 사용하는 방법으로 개선 실험을 진행하였다.



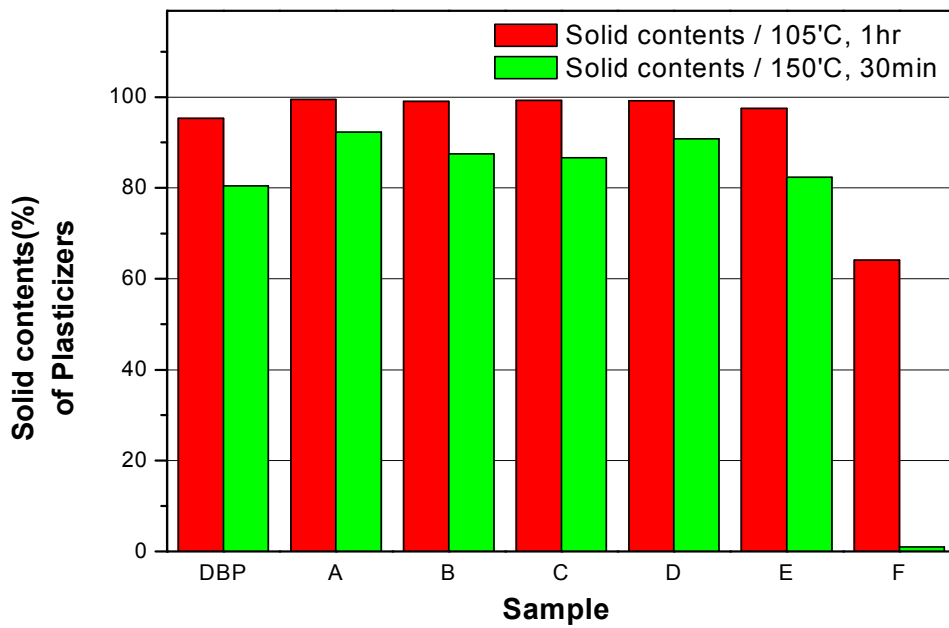


그림 3-16. Result of measurement of solid content for each plasticizer

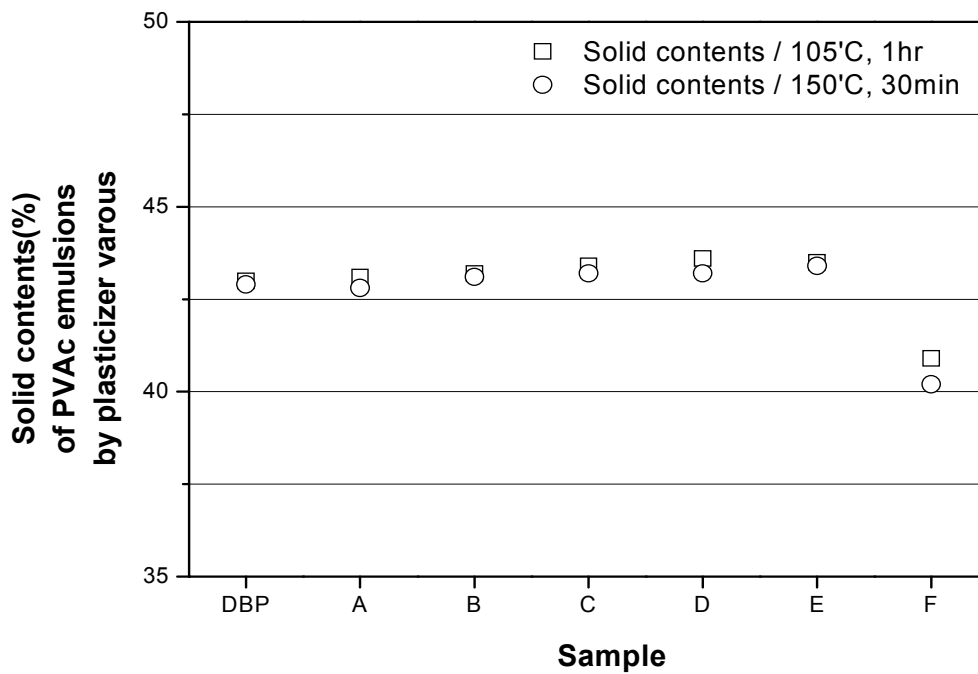


그림 3-17. Result of measurement of solid content following the type of plasticizers for each adhesive

표 3-12. Properties of non phthalate-Plasticizers 12% blends

	Viscosity	Solid content	Tg	Price
Non-plasticizer	28,500	41.2%	34.0℃	
DBP	29,000	43.3%	18.8℃	
EFP-1	28,500	43.5%	17.2℃	Similar
EFP-2	29,000	43.8%	19.6℃	Similar
EFP-3	30,000	43.8%	21.0℃	Similar
EFP-4	29,000	43.55	39.5℃	Low
EFP-5	31,000	44.3%	18.9℃	High
EFP-6	29,000	42.7%	19.2℃	℃Low

(나) 친환경 가소제별 배합시 저온 필름 형성 특성

① 친환경 가소제별 배합 DBP배합 제품과 물성 비교

아래 그래프는 친환경 가소제별로 함량을 달리하여 배합 하였을 때 저온 물성 특성을 나타내는 온도별 필름 투명도를 나타낸 것이다. 가소제 종류별 사용량별 저온 필름 투명도를 확인한 결과 DBP에 비하여 EFP-1는 우수한 저온 필름 형성능 즉, 낮은 MFT를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 그외의 친환경 가소제들은 모두 프탈레이트계인 DBP에 비하여 현저히 저온 필름 형성 능력이 떨어지는 것으로 나타나 친환경 가소제를 단독 배합시 겨울철 접착 불량에 발생할 우려가 있음을 확인할 수 있었다. 특히 친환경 가소제 EFP-4는 가소제 함량이 늘어나도 현저히 불투명한 상태로 저온 필름 특성이 아주 안좋다는 것을 볼 수 있었다. 따라서 추가적인 저온 필름 특성 보완용 첨가제가 필요하여 몇가지 TEST를 해본 결과 글리콜 에테르류의 첨가제(이하 Additive-1)를 사용시 적은 양을 사용하여도 개선이 되는 것을 확인 하여 추가적으로 각 친환경 가소제에 글리콜 에테르류 첨가제를 소량 첨가하여 저온 물성을 다시 측정 하였다.

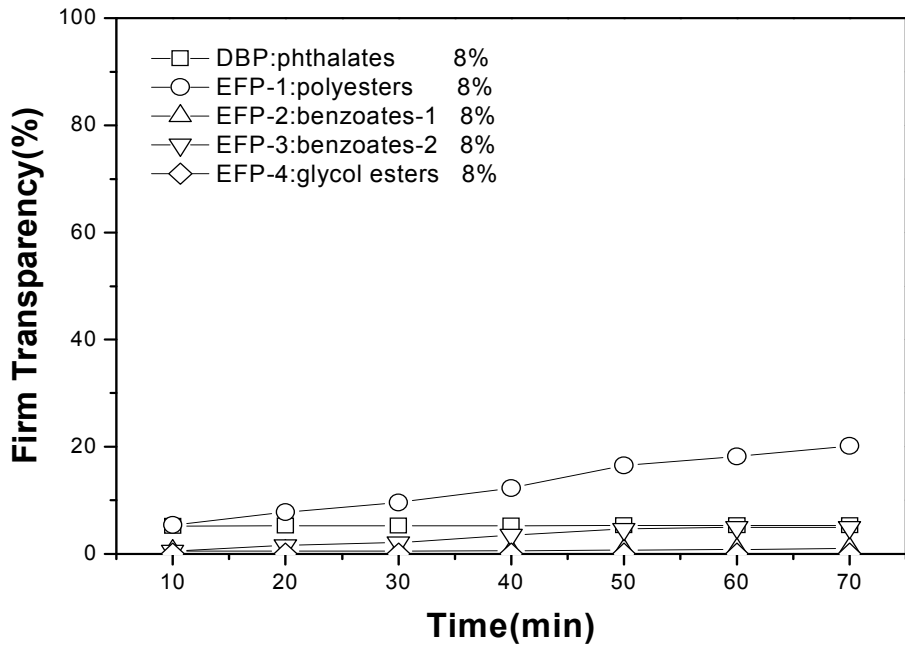


그림3-18.Degree of improvement in whitening for each hour when injecting 8% compared to VAM for each plasticizer

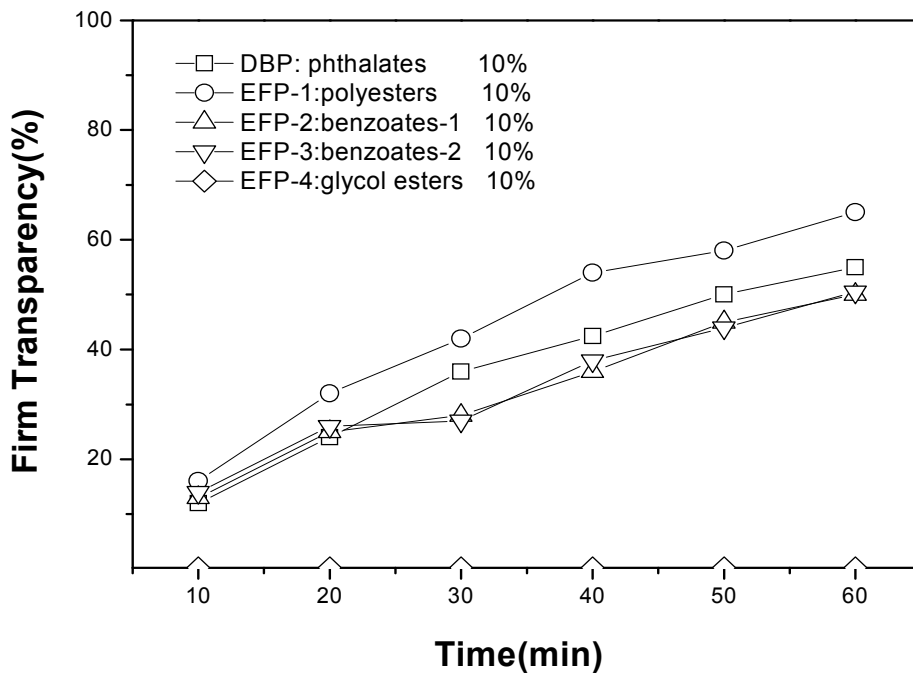


그림 3-19.Transparency of film when injecting 10% compared to VAM for each plasticizer

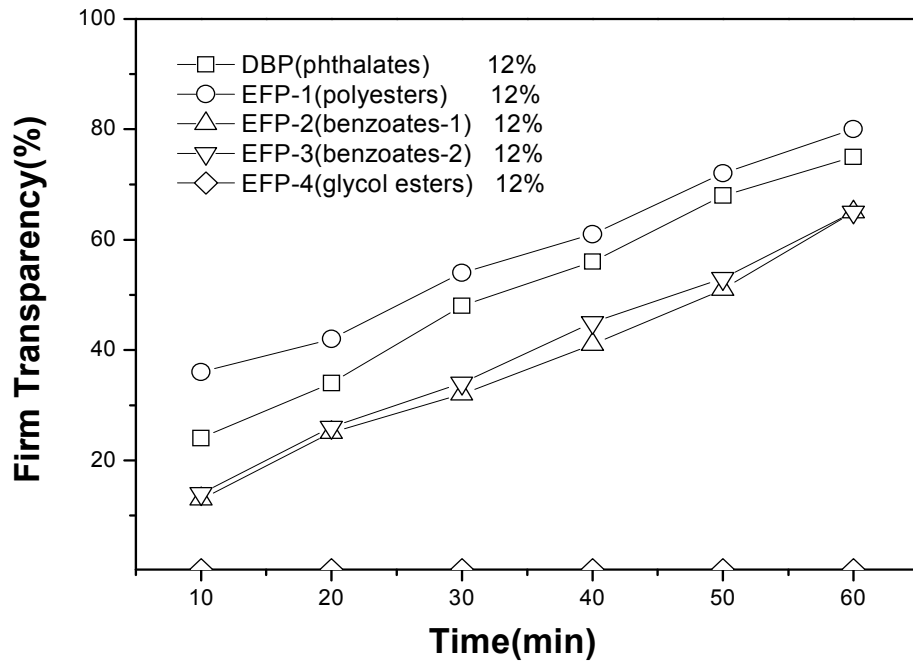


그림 3-20. Transparency of film when injecting 10% compared to VAM for each plasticizer

표 3-13. Change of  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) value of adhesive for each plasticizer

	Mixing ratio	DBP	EFP-1	EFP-2	EFP-3	EFP-4
Film Transparency	8%	0%	0%	0%	0%	0%
	10%	40%	80%	0%	20%	0%
	12%	100%	100%	0%	40%	0%
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	8%	22.5	21	38.8	25.5	24.8
	10%	21.1	19.7	37.6	23.8	24
	12%	18.8	17.2	39.5	21	19.6

\* PVAc base  $T_g$  :  $44.1^{\circ}\text{C}$

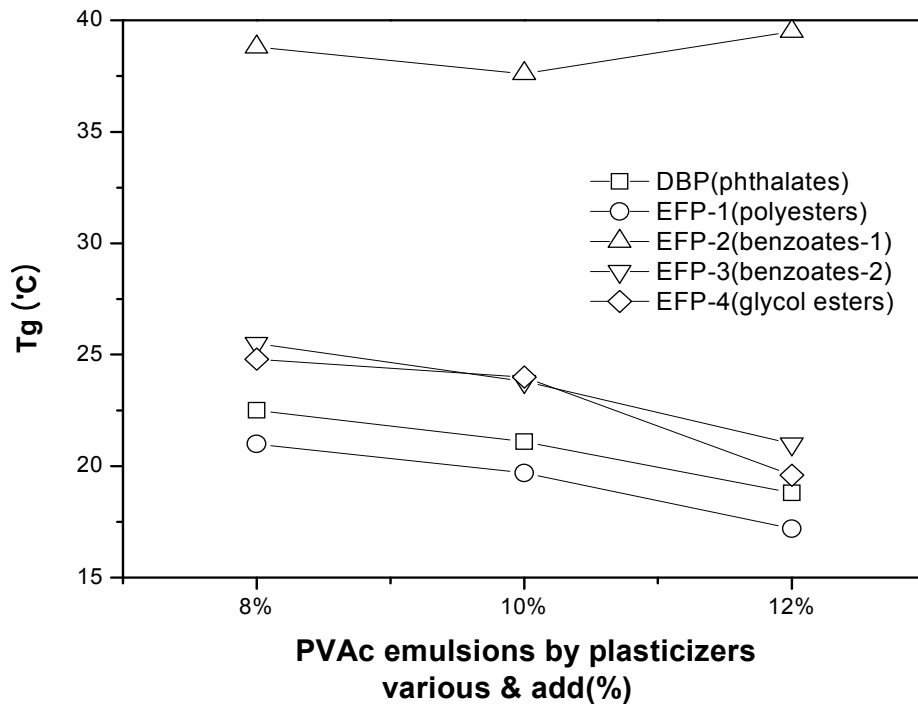


그림 3-21. Result of measurement of Tg following the type of plasticizers for each adhesive

아래 사진은 친환경 가소제별로 유리판에 접착제를 도포하여 4°C 저온 필름 투명도를 배양기(incubator)를 통해 관찰한 결과이다. 기존 DBP의 경우 합성 vinyl acetate monomer 대비 8%, 10%, 12%로 증량하여 첨가함에 따라 백화 현상 없이 필름의 투명도가 향상되는 것을 확인 할수 있었다.

그러나 친환경 가소제의 경우 EFP-1 은 DBP보다 우수한 저온 특성을 나타내지만 다른 모든 제품은 12%까지 첨가하였을 때 기존 DBP사용에 비하여 저온에서의 저온 필름형성이 현저히 저하됨을 확인할 수 있었고 특히 EFP-4 제품의 백화 현상이 아주 심하였다. 저온 백화현상이 나타날 경우 동절기 접착시 작업장 및 피착재의 온도가 낮을 경우 건조가 되지 않아 접착불량을 초래할 수 있으므로 친환경 가소제의 경우 단독 사용시 DBP 와 비교하여 문제발생의 여지가 있음을 확인할 수 있다



DBP 8% EFP-1 8%



DBP 8% EFP-2 8%



DBP 8% EFP-3 8%



DBP 8% EFP-4 8%

그림 3-22. Film transparency of PVAc using 8% non-phthalate plasticizer at 4°C



DBP 10% EFP-1 10%



DBP 10% EFP-2 10%



DBP 10% EFP-3 10%



DBP 10% EFP-4 10%

그림 3-23. Film transparency of PVAc using 10% non-phthalate plasticizer at 4°C



DBP 12% EFP-1 12%



DBP 12% EFP-2 12%



DBP 12% EFP-3 12%



DBP 12% EFP-4 12%

그림 3-24. Film transparency of PVAc using 12% non-phthalate plasticizer at 4°C

② 친환경 가소제 별로 보조 첨가제를 활용하여 저온 특성 측정

친환경 가소제 단독 사용시 부족했던 수계 접착제에서 가장 중요한 인자의 하나인 저온 필름 형성 능력을 개량하기 위해 몇가지 첨가제를 적용해본 결과 글리콜 에테르 혹은 글리콜 에테르 에스테르류의 첨가제를 소량 사용함에 따라 저온 특성이 개선됨을 확인할수 있었다. 그러나 친환경 가소제 EFP-4의 경우는 보조 첨가제를 사용하여도 전혀 저온 필름 특성이 개선되지 않아 PVAc 에멀전에 대체 사용은 불가능한 것으로 확인되었다.

아래 그래프는 친환경 가소제에 보조 첨가제를 사용하여 필름 투명도를 측정한 결과이다.

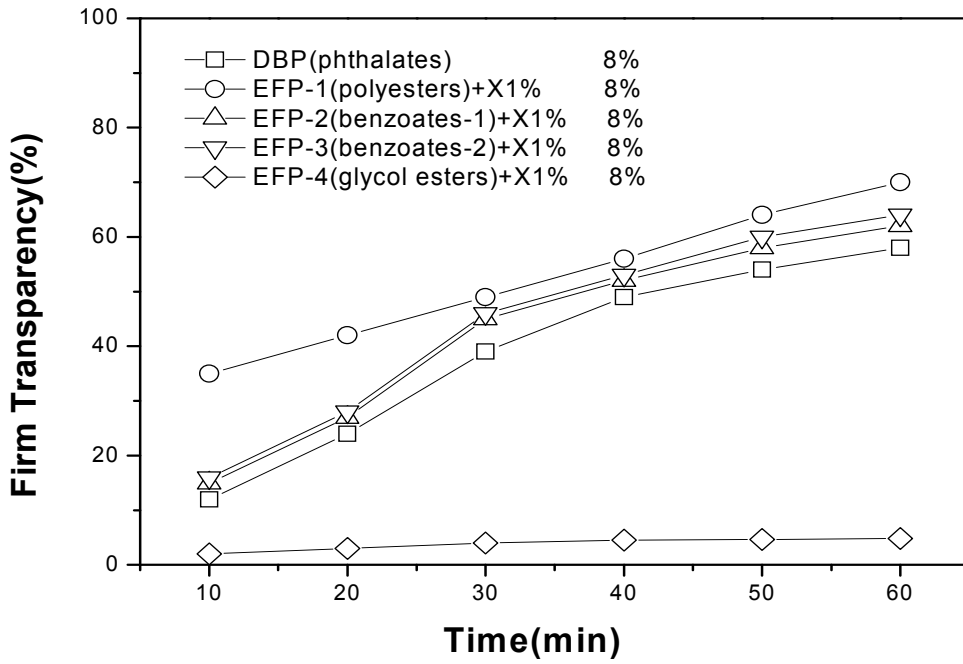


그림 3-25. Film transparency when injecting 7% of plasticizer and 1% of Additive-X

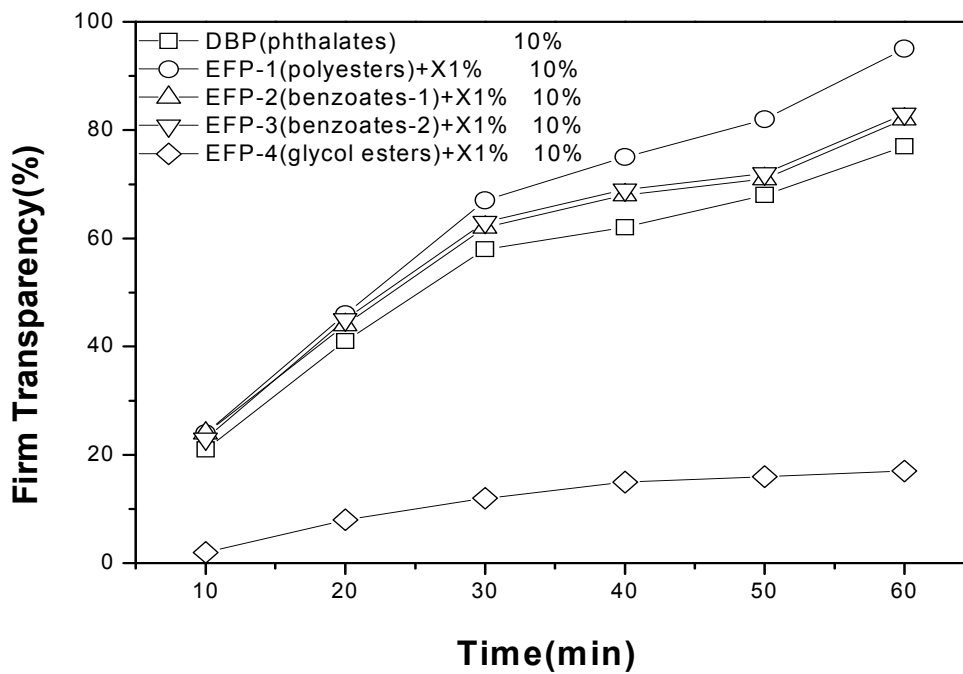


그림 3-26. Film transparency when injecting 9% of plasticizer and 1% of Additive-X



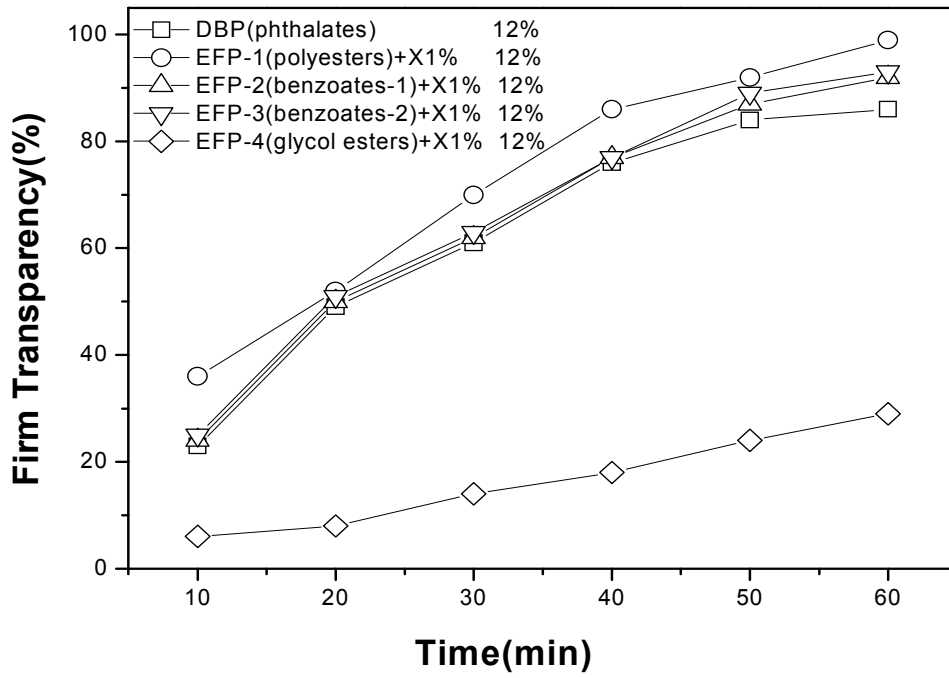


그림 3-27. Film transparency when injecting 11% of plasticizer and 1% of Additive-X

아래 사진은 친환경 가소제에 보조 첨가제를 사용하여 제품의 저온 필름 형성 특성이 단독사용하였을때에 비하여 현저히 향상된 결과이다.



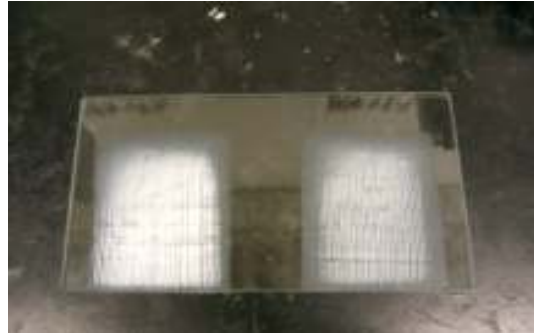
EFP-2 8% EFP-2 7.5%+X 0.5%



EFP-2 7%+X 1% EFP-2 6.5%+X 1.5%



EFP-2 10% EFP-2 9.5%+X 0.5%



EFP-2 9%+X 1% EFP-2 8.5%+X 1.5%



EFP-2 12% EFP-2 11.5%+X 0.5%



EFP-2 10%+X 1% EFP-2 9.5%+X 1.5%

그림 3-28. Film transparency of PVAc using 8% benzoflex adding additive-X at 4°C

(㉔) 접착 강도

① 가소제별 상태, 내수, 저온 접착 강도

그림 3-31, 그림 3-32.에서는 친환경 가소제 종류별 DBP와 비교하여 합성시 사용된 VAM 대비 사용량을 달리하여 상태 접착 강도 및 내수 접착 강도를 비교 측정하여 나타내었다. 측정된 친환경 가소제의 경우 접착강도의 하락은 대부분 없었

고 친환경 가소제 EFP-2, EFP-4는 DBP보다 양호한 접착 강도를 나타내었다. 특히 PVAc 접착제의 경우 취약한 내수 접착 강도의 경우 대부분의 친환경 가소제가 DBP 보다 우수한 것으로 측정되었다.

그러나 저온 접착 강도를 측정한 결과는 저온 필름 형성 능력이 가장 우수하게 나왔던 EFP-1은 낮은 측정값을 보였으며, 저온 필름 형성 능력이 떨어져 저온 필름투명도에서 불투명했던 EFP-4 역시 상태와 내수 접착력은 우수했던 반면 저온 접착력이 현저히 떨어져 저온 접착성능에 문제가 있음을 확인할 수 있었다.

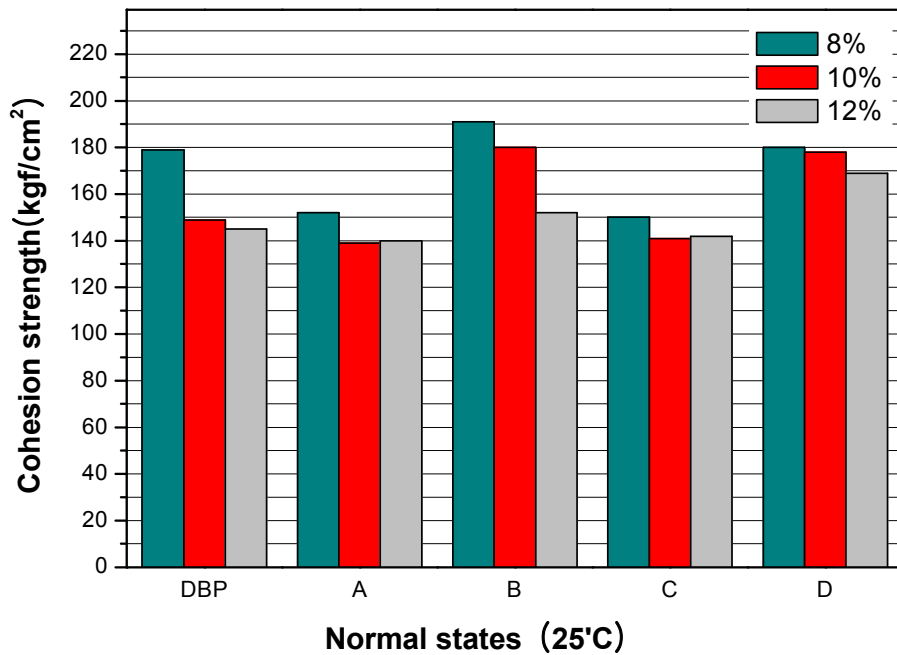


그림 3-29. Comparison of normal status adhesion strength for each plasticizer % (A:EFP-1(phthalates), B:EFP2(polyesters), C:EFP3(benzoates-1) D: EFP-4(benzoates-2))

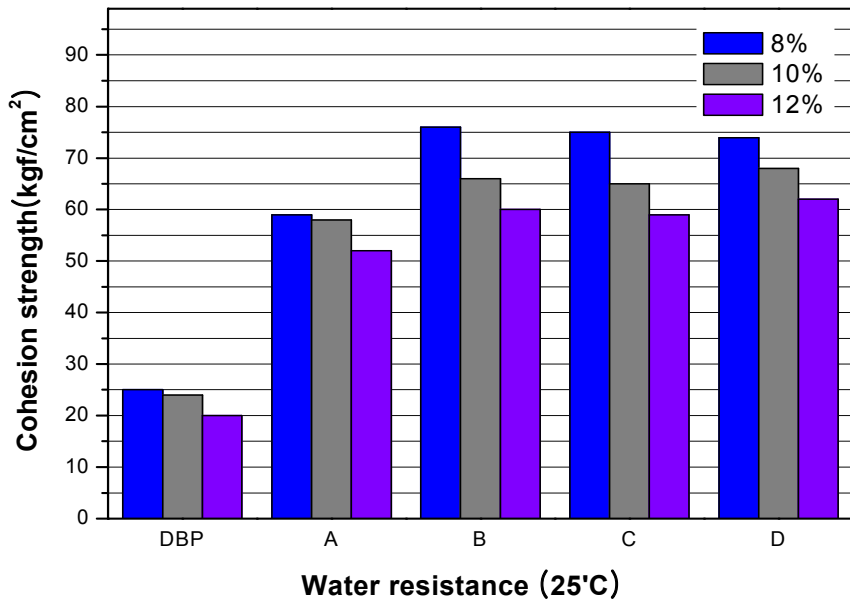


그림 3-30. Comparison of adhesion strength for water proof for each plasticizer %

(A:EFP-1(phthalates), B:EFP2(polyesters), C:EFP3(benzoates-1)D: EFP-4(benzoates-2))

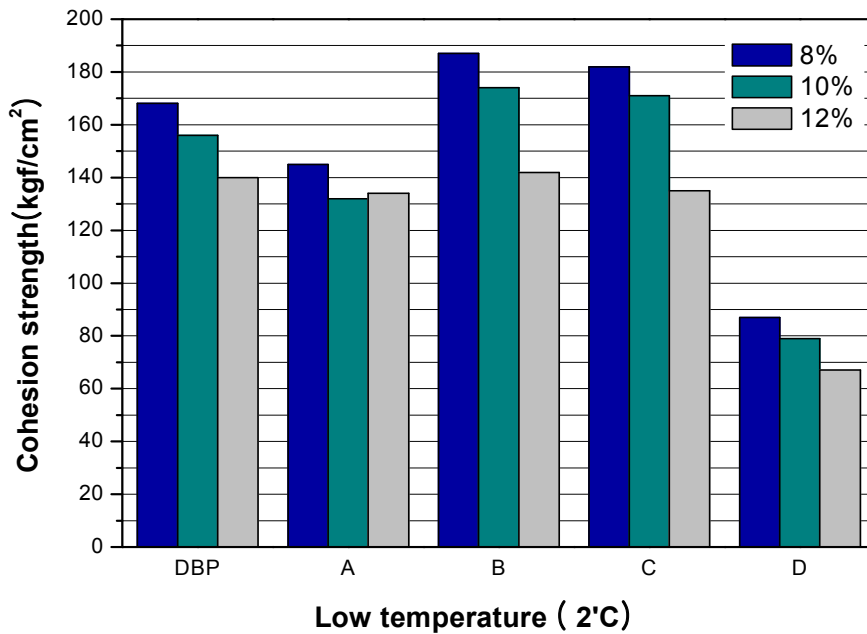


그림 3-31. Comparison of adhesion strength for low temperature for each plasticizer %

(A:EFP-1(phthalates), B:EFP2(polyesters), C:EFP3(benzoates-1)D: EFP-4(benzoates-2))

② 친환경 가소제별 보완 additive 사용 배합 후 상태 및 내수 접착 강도

친환경 가소제별 보완 additive를 첨가하여 접착력을 측정한 결과를 아래 그림에 나타내었다. 보완 additive 사용시 저온특성은 현저히 개선되었으나 전반적으로 상태, 내수 접착강도는 약간 저하됨을 보였으나 이는 DBP 사용시 보다는 EFP-1을 제외하고는 우수한 강도를 나타내었다.

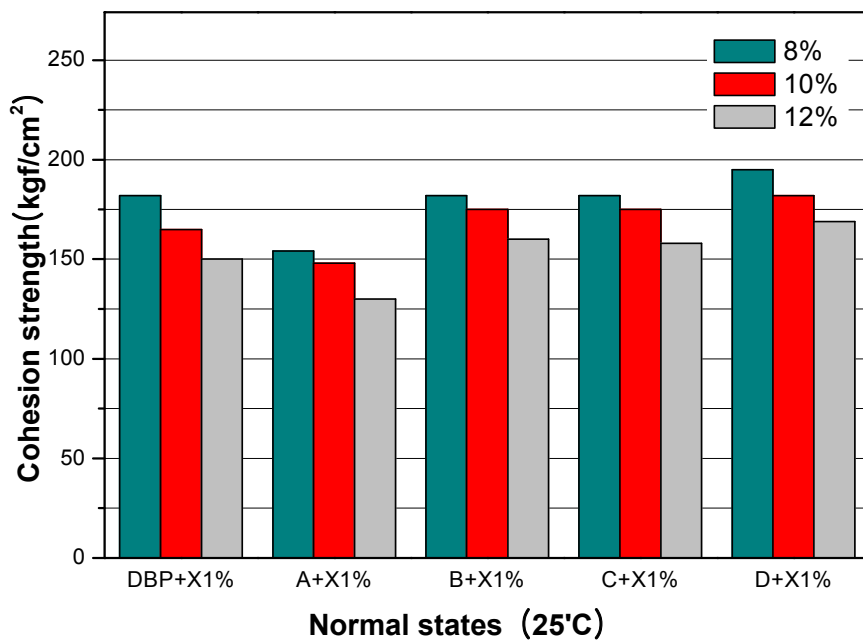


그림 3-32. Comparison of normal status adhesion strength of each plasticizer % (when adding 1% of Additive-X)

(A:EFP-1(phthalates), B:EFP2(polyesters), C:EFP3(benzoates-1), D: EFP-4(benzoates-2))

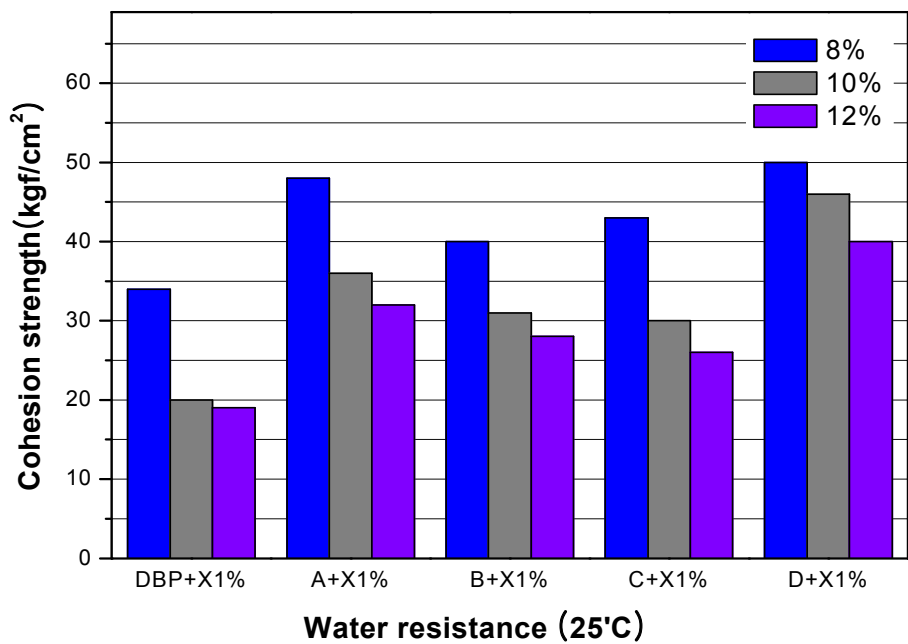


그림 3-33. Comparison of water proof adhesion of each plasticizer % (When adding 1% of Additive-X)  
 (A:EFP-1(phthalates), B:EFP2(polyesters), C:EFP3(benzoates-1), D: EFP-4(benzoates-2))

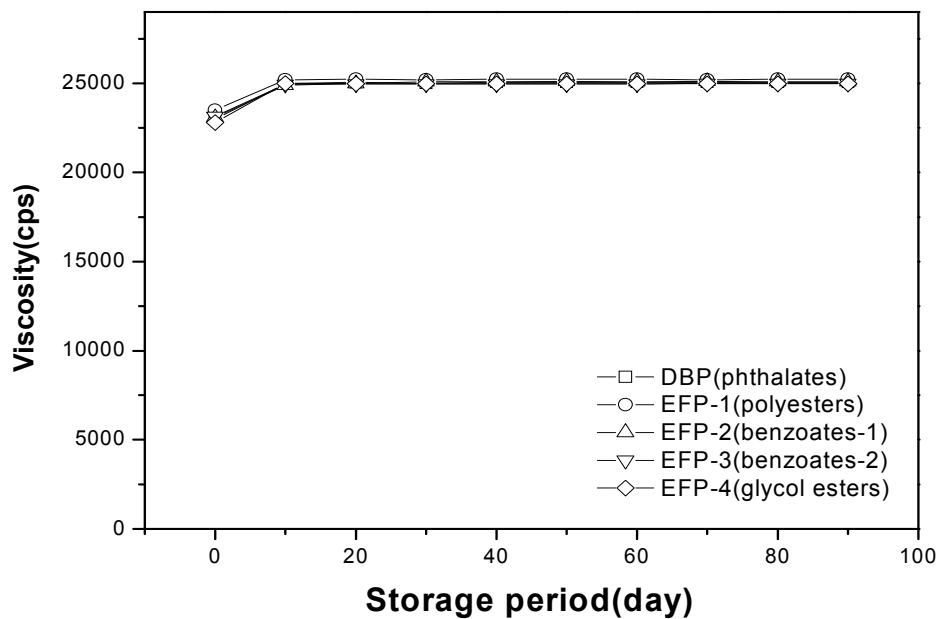


그림 3-34. Comparison chart for storage stability for each plasticizer

(4) 친환경 가소제 종류별 배합시 저장 안정성

친환경 가소제 배합시 PVAc 에멀전은 장기 보관시 점도상승 혹은 하락이 없고, 외관상의 층분리등도 발견되지 않으며 상태가 양호하여 저장 안정성에 문제가 없음을 확인할수 있었다.

(5) 무가소제 타입과 친환경 가소제 사용 제품의 친환경성 비교

친환경 가소제를 사용한 제품의 친환경성을 측정하기 위해 FT-IR과 GC/MS를 사용하여 프탈레이트기의 존재 유무를 확인하였다. 아래 그림3-35,3-36은 PVAc 베이스와 DBP를 따로 나타낸 스펙트럼과 그 둘을 합쳐 제조한 제품의 스펙트럼을 나타내며 DBP가 혼화 되었을때의 특징 피크를 확인할수있다. 그러나 그림 3-37,3-38는 PVAc 베이스와 친환경 가소제중 하나인 벤조에이트 계의 가소제를 따로 나타낸 스펙트럼과 그 둘을 합쳐 제조한 제품의 스펙트럼으로 프탈레이트계에서 볼수 있는 피크가 전혀 없음을 확인할 수 있다. 또한 그림 3-39,3-40의 GC/MS 차트에서도 PVAc 와 DBP 그리고 보조 첨가제 X, 또는 친환경 가소제의 피크가 모두 다른 영역대에서 나타나 REACH등에서 규제하는 프탈레이트계 물질이 전혀 포함되지 않았음을 확인하고 입증할 수있다.

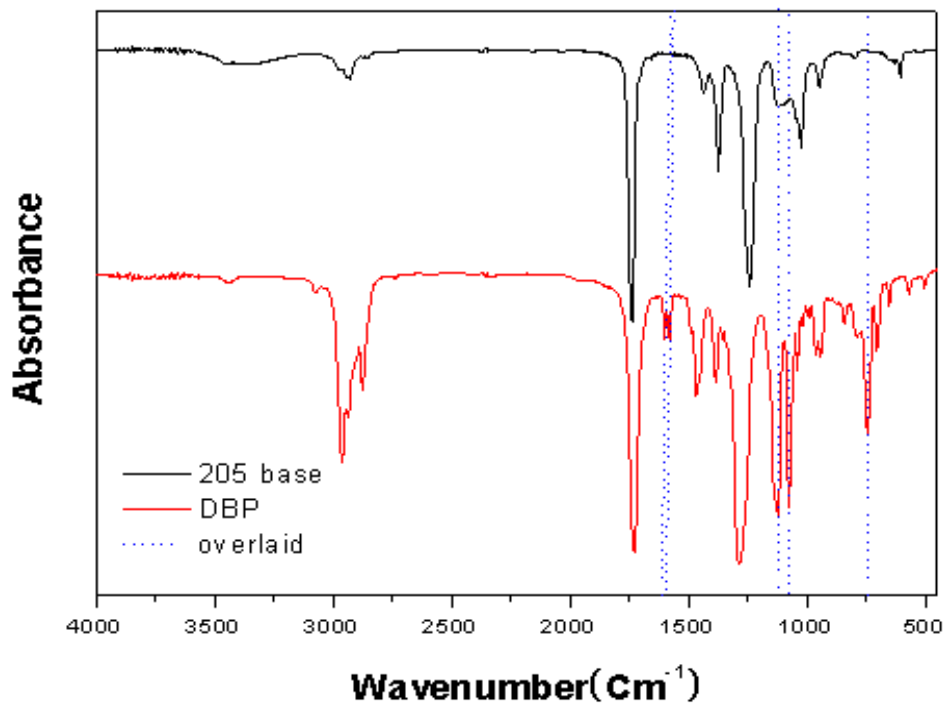


그림3-35. IR spectrum of PVAc base and DBP

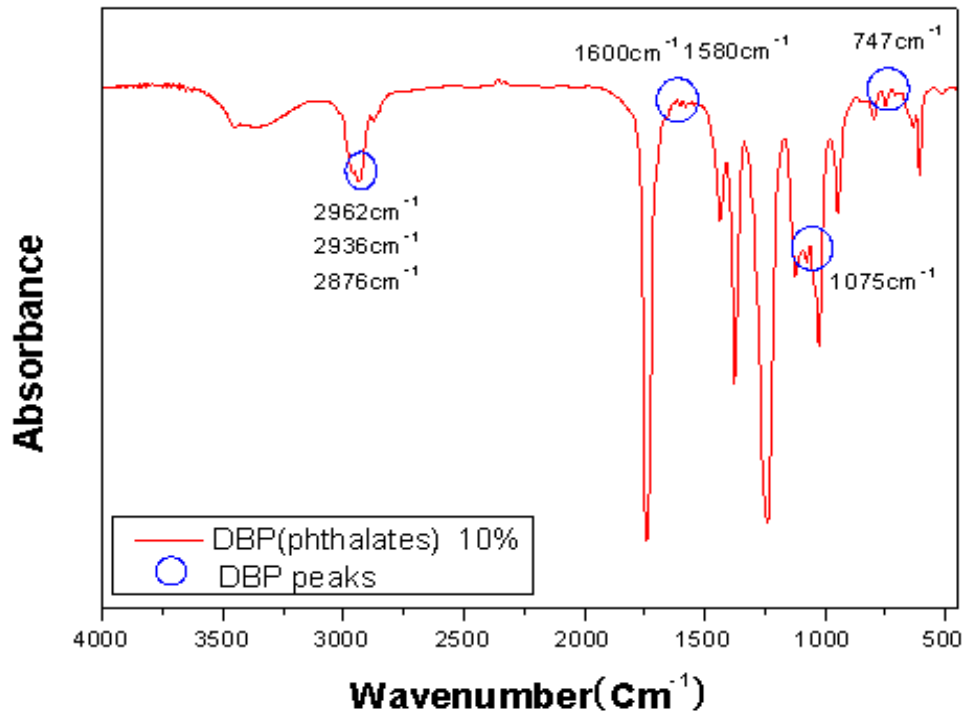


그림3-36. IR spectrum of PVAc adding DBP

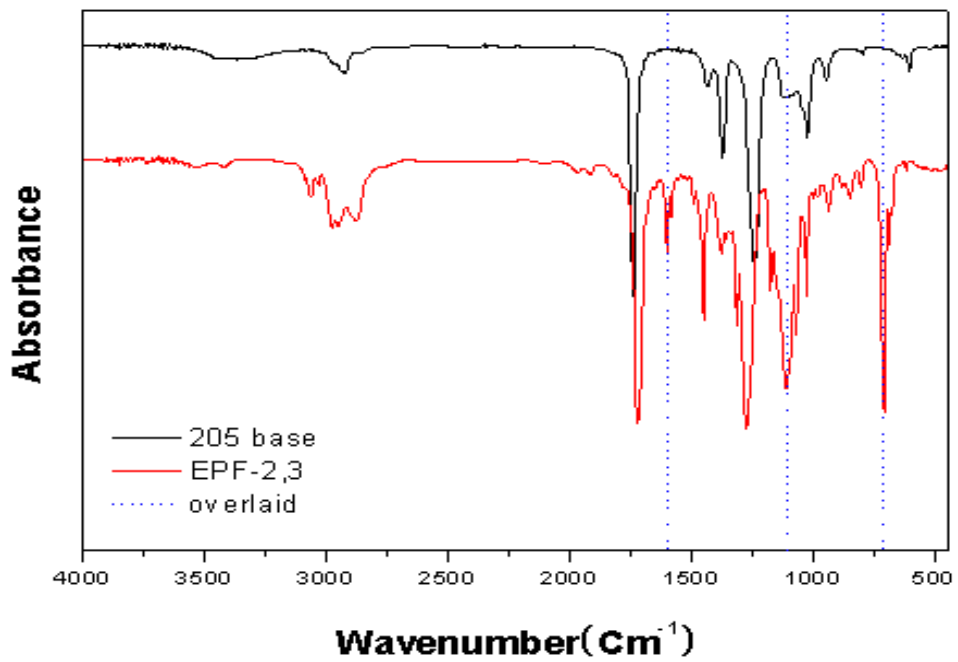


그림3-37. IR spectrum of PVAc base and eco-friendly plasticizer



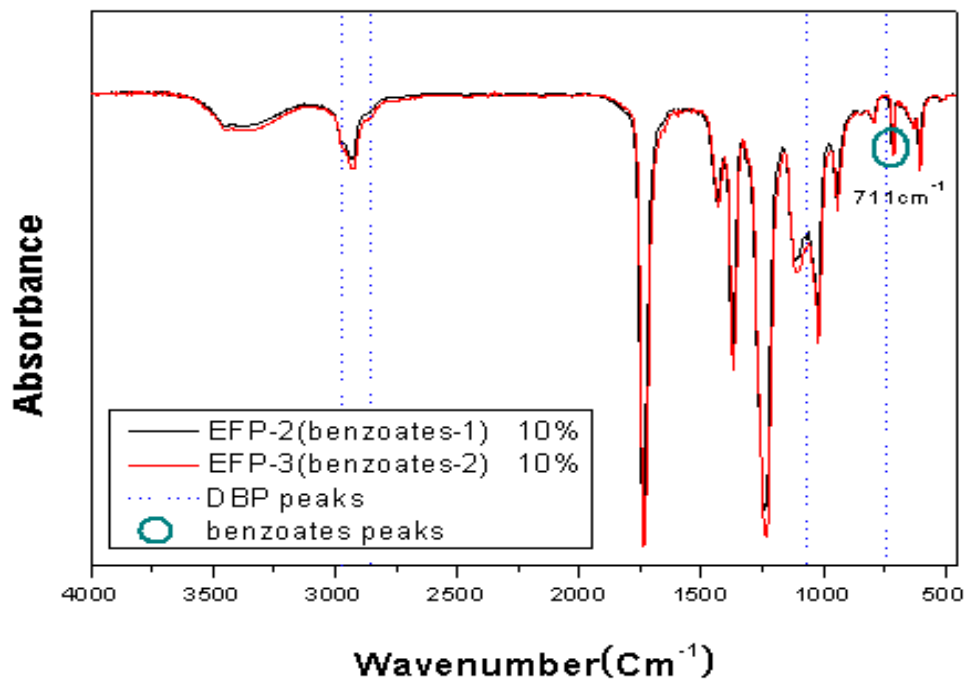


그림3-38. IR spectrum of PVAc adding eco-friendly plasticizer

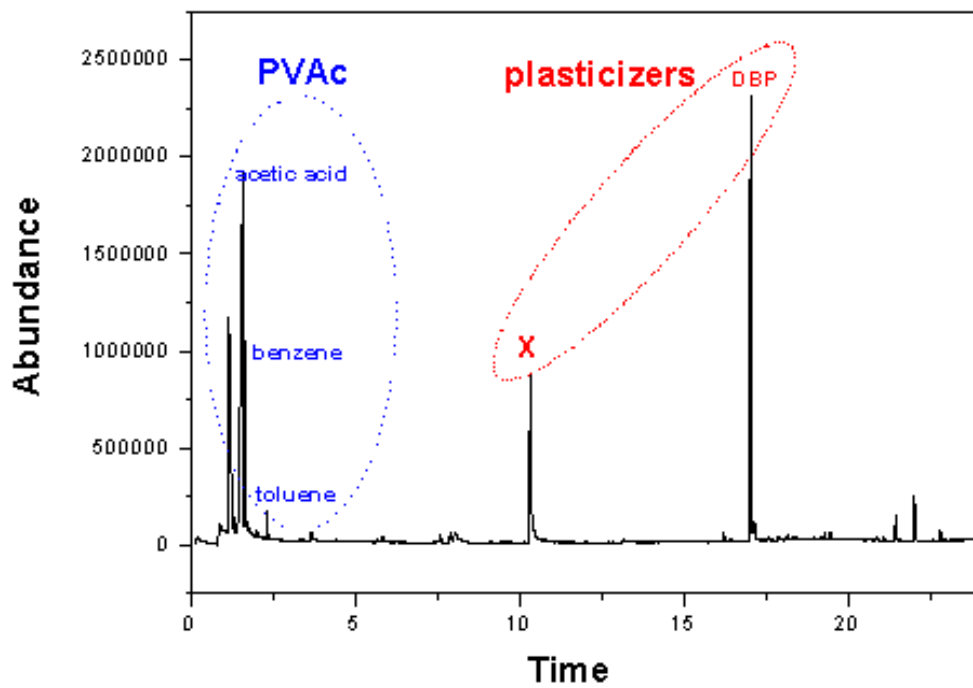


그림3-39. GC/MS spectrum of PVAc adding DBP and additive-X

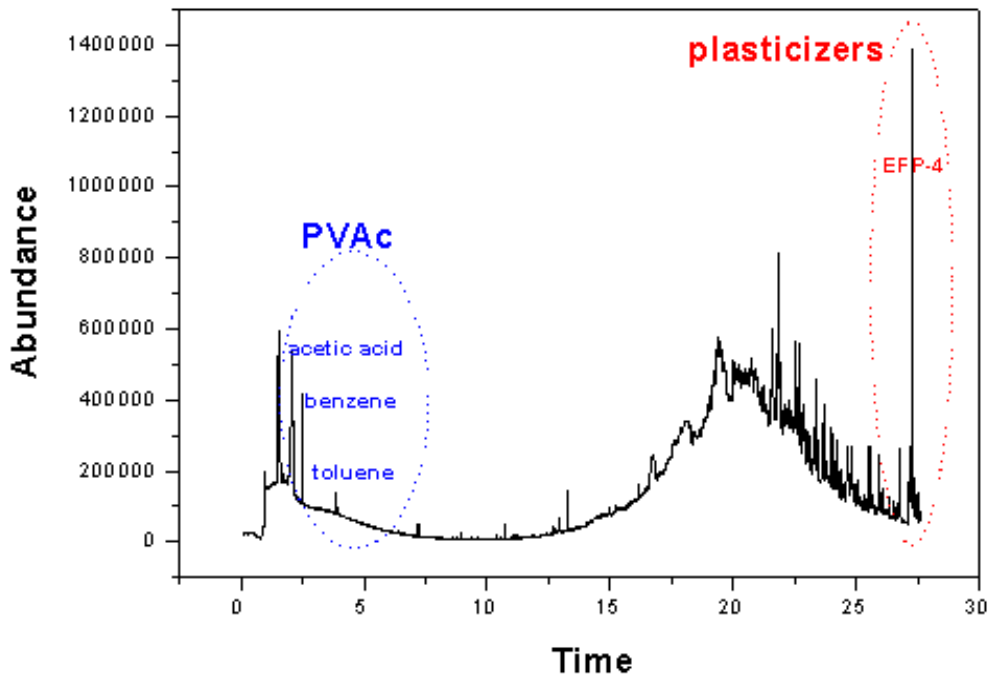


그림3-40. GC/MS spectrum of PVAc adding eco-frinndly plasticizer

또한 이러한 프탈레이트무가소제 타입의 PVAc와 친환경 가소제를 종류별로 사용한 PVAc 에멀전의 TVOC 방산양을 측정한 결과 무가소제 타입에서는 아크릴레이트를 사용한 C에서 VOC 방산양이 증가하고, 친환경 가소제 타입에서는 비점이 낮아서 제외했던 EFP-6을 제외한 모든 제품 사용시 12% 까지 사용하였을 때 최우수 수준의 친환경성이 나옴을 확인 할 수있었다. 아래 그림 3-41,3-42는 TVOC 방산양을 표시하였다.

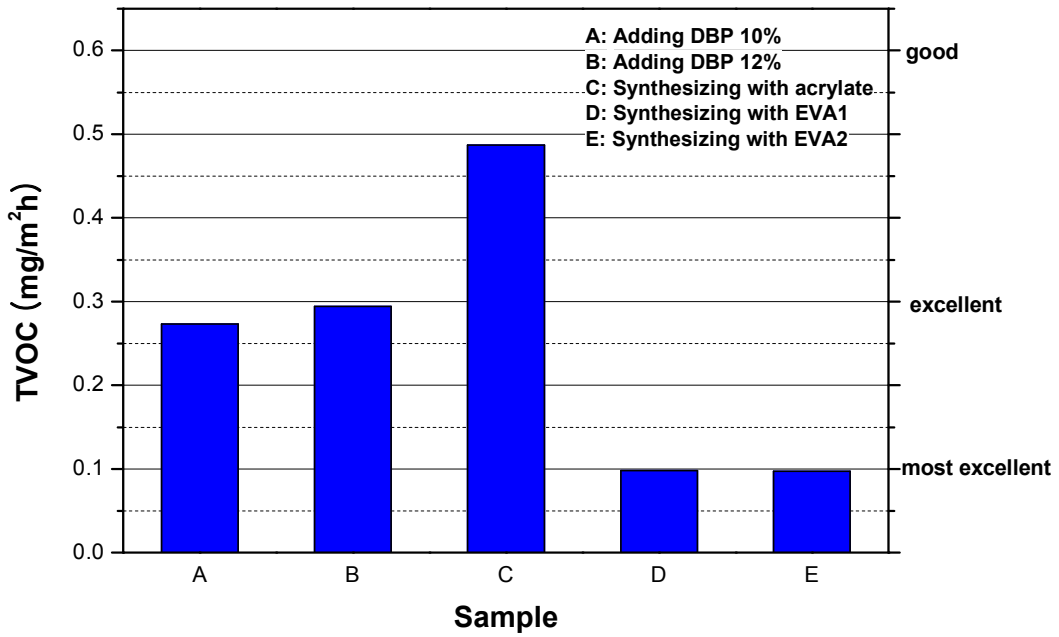


그림 3-41. Comparison of TVOC emission of non-plasticizer products

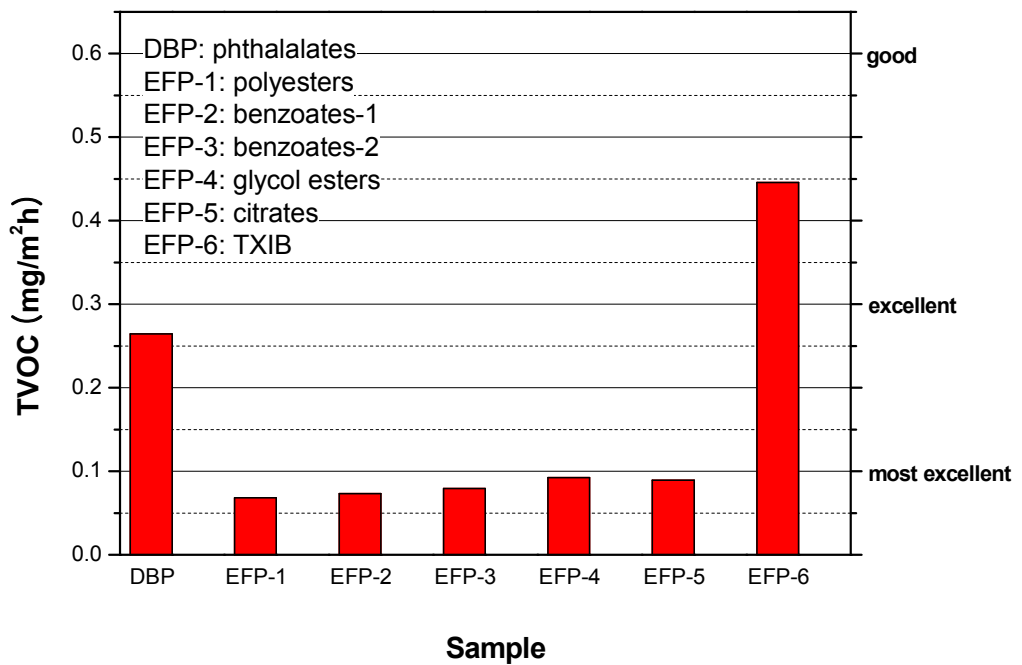


그림 3-42. Comparison of TVOC emission of eco-friendly plasticizer products

## 5. 결론

### 가. 결론

본 연구에서는 기존 목공용 제품들 중 가소제(DBP)를 넣은 접착제의 단점인 동결기 사용시 백화현상을 개선하기 위한 가소제의 추가 투입에 따른 접착력과 내수성의 감소와 환경호르몬 물질인 프탈레이트의 사용으로 인해 발생할수 있는 유해성을 개선하기 위하여 가소제를 사용하지 않고 Acrylate와 EVA를 seed로 사용하여 중합하는 방법과 접착제에서 사용 가능한 친환경 가소제를 몇가지 선정하여 실험을 진행하였다.

우선 가소제를 사용하지 않고 초산비닐단량체와 아크릴레이트와 VAE 에멀전을 seed로 공중합하여 중합이 가능하였고, 이에 따라 기본 물성의 변화 없이 내수 접착력을 획기적으로 개선 할 수 있었다. 더 나아가 동결기 접착제 사용에 큰 문제점인 필름조막성을 가소제(DBP) 투입 또는 추가사용 없이도 0℃까지의 더욱 우수한 저온 필름조막성을 가진 초산비닐수지 접착제를 합성할 수 있었다.

그러나 물성 측정결과 아크릴레이트 사용시는 중합 점도의 상승과 VOC 방산양, 그리고 접착강도가 저하되는 문제점이 발생하였고, VAE를 사용한 경우에는 우수한 물성을 나타내었다.

상태접착력이나 저장안정성 면에서도 기존 에멀전에 비해 부족하지 않은 성능을 나타냈었고, 가소제를 투입함으로써 생길 수 있는 가소제 migration에 의한 접착수지의 물성변화라는 문제점을 미리 대비할 수 있었다. 뿐만 아니라 최근 가장 대두되고 있는 문제인 프탈레이트계 가소제를 사용하지 않음으로써 무독성 에멀전을 합성할 수 있었다.

그러나 무가소제 타입의 접착제는 제반 물성의 우수함에도 불구하고 VAE에멀전을 공중합 함으로써 가격의 상승되는 면과 접착 공정중 초기 seed 에멀전을 첨가하는 부분이 추가되는 단점이 있다.

본 연구에서는 무가소제 타입의 합성뿐 아니라 접착제에 적용할 수 있는 친환경 가소제를 프탈레이트계 가소제 대신 사용하여 그 물성 특성을 확인하여 친환경화할수 있는 방법을 모색하였다.

친환경 가소제를 사용할 경우 고형분의 미달, 가격의 비쌈, 그리고 저온 필름 형성능이 아주 열악한 제품도 있었으나 EFP-1의 경우 저온 특성이 우수하고 친환경성이 양호한 결과를 나타내었다. 그러나 단점으로는 접착강도가 DBP에 약간 저하됨이 있었다.

친환경 가소제 EFP-2,3,4의 경우 접착력 및 친환경성등 제반 물성을 만족하나 저온특성이 DBP에 비해 부족하였고, 특히 EFP-4는 저온 접착강도에서도 현저한 문제점이 발생하였다.

이러한 단점을 극복하기 위해 글리콜 에테르계의 첨가제를 소량 첨가한 결과 EFP-2,3 의 경우 저온 특성이 우수하여짐을 확인할수 있었으나, EFP-4의 경우는

효과가 없었다. 첨가제 사용시 제반 물성에는 영향이 없었으나 접착강도가 다소 저하됨을 확인했으나 이는 그래도 DBP에 비해서는 우수한 수준으로 큰 문제는 없는 수준이었다.

결론적으로 환경문제의 대두에 따라 제기되고 있는 프탈레이트계 가소제를 사용하지 않는 PVAc 제조 방법으로 무가소제 타입과 무프탈레이트 타입이 가능함을 확인하였고 무가소제 타입의 제품은 우수한 물성 및 친환경성으로 유아용등의 고급 제품에 사용이 가능할것으로 보이며, 친환경 가소제를 사용하는 제품 역시 가소제 종류와 보완할수 있는 additive를 잘 선정하면 원가의 상승없이 산업용 접착제에 사용이 가능할것으로 보여 수계 제품의 친환경화 및 EU등에서 적극 사용을 금지하는 프탈레이트계를 대체하고도 우수한 물성을 발현할수 있을것으로 보인다.

# 제 4 절 PVC film 접착용 무용제 EVA에멀전 접착제의 제조 및 물성 연구

## 1. 서론

### 가. 무용제 접착제

접착제를 분류하는 방법은 여러 가지가 있는데 기능, 형태, 열적 성질, 사용방법 등에 따라 분류할 수 있다. 이 가운데 최근 국내에서 실내 공기질 관련법에 시행되어 환경 문제를 유발할 수 있는 화학물질에 대한 관심이 증가함에 따라 환경과 관련된 접착제에 관심이 집중되고 있다. 접착제로 인해서 발생할 수 있는 환경문제는 용제 휘발형 접착제의 사용에 따른 VOC 발생, 접착제 내부의 미반응 모노머의 휘발 등으로 이미 실내 공기질 관련법에 의해 규제되고 있는 사항들이다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법은 휘발성 용제를 사용하지 않은 무용제형 접착제로의 대체인데, 대표적인 접착제로 핫멜트형 접착제, 광경화형 접착제, 수계 접착제 등이 있다.

무용제 접착제는 현재 여러 가지 제품이 선보이고 있지만 사용상 완전히 무공해와 하기에는 공급자와 사용자가 적극적으로 대처해야 하기 때문에 어려움이 있다. 일본의 경우, 환경문제에 대응하기 위해 화학산업 및 관련업계에서는 화학제품의 개발단계에서부터 생산, 저장, 물류, 가공, 소비를 통해서 폐기처분에 이르기까지 모든 life cycle을 적절히 관리하는 통합관리가 행해지고 있다.

따라서 국제 화학공업협회(KCA)의 '환경, 안전에 관한 기본지침'을 참고로 해 각종 규제를 제정하고 이를 추진 집행 중에 있다. 일본화학공업협회가 제정한 추진 지침에서 '환경, 안전'이란 환경, 보안, 안전, 위생, 화학품 안전을 의미한다. 즉, 지구환경의 보존과 지구생활 환경의 향상, 종업원과 시민의 안전 확보, 생태계 및 자원보호의 배려, 제품의 안전 및 환경보존성의 확보를 전반적으로 포괄하고 있다.

"화학제품의 종합관리"는 개방에서 생산, 소비를 거쳐 폐기에 이르기 까지 전 공정에 걸쳐 가해지는 관리를 의미한다. 접착제 분야에서도 일본 접착제공업회 중 환경대책 위원회가 조직되어 활동 중이다.

용제형 접착제는 연간 약 2.1% 이상씩 그 수요가 감소할 것으로 예상되고 패킹이나 테이프용의 용제형 접착제는 핫멜트형 접착제로, 건축용 접착제는 수용성 접착제로, 일반 라미네이션용 접착제는 반응형 접착제로 점차 확대 될 것으로 예상되며, 신발용 접착제 등과 같이 용제형 접착제를 대체하기 어려운 일부 분야에서만 용제형 접착제가 계속 사용될 것으로 예상된다.

수용성 접착제는 연간 2.8% 이상의 성장이 기대되고 친수성 고분자인 PVA와 아크릴, VAC, PU에멀전 등을 중심으로 점차 수요가 확대 될 것으로 보이며, 수용

증가는 환경 문제가 계속 대두되는 상황에서는 지속될 것으로 전망된다. 또한, 반응성 접착제의 경우에도 접합방법을 점차 변화시켜 가면서 고기능성 무용제형 접착제를 대치해 갈 것으로 기대된다.

#### 나. 무용제, 복합소재, 고기능성 목공용 접착제의 적용 분야

일반적인 Overlay, Membrane, Wrapping 등의 중점적인 목공용 용제 함유 제품들에 대한 대체 test를 우선으로 하여 제품을 개발하게 되면 추가적으로 목재와 다양한 복합 소재와의 접착하는 경우의 다양한 피착재와 다양한 작업 공정에 적용할 수 있는 분야가 많은데 다음과 같이 대표적인 응용 분야를 조사하였다.

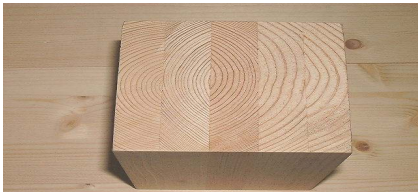
금속 가전 및 철제 가구용 제품의 경우 최근의 인테리어 경향에 따라 표면재를 원목 무늬목 등으로 사용하는 경우가 많아지고 있는데 이는 금속과 목재와의 강한 접착력을 요구하며 이와 함께 가전의 특성상 가지고 있어야 하는 내습, 내열성을 충족해야 한다. 무용제 복합 소재 제품의 개발은 이와 같은 용도에 넓게 확장되어 사용될 수 있다.

또한 친환경 황토 혼화 및 몰탈용 보드 혼화용등으로 단순히 목질이나 섬유질 재료만을 사용하지 않고 다양한 복합 소재가 함유된 재료의 바인더로서 무용제 복합소재 제품이 응용 가능하고, 이러한 복합적인 성형 재료의 강도를 보강해 주는 용도로 확장 사용이 가능할 것으로 본다.

그 외에 이번 연구에서 중점으로 할 PVC overlay, membrane, wrapping용 제품의 개발은 그 뿐 아니라 고기능성 고 작업성 지류용으로 각종 코팅지류 각종 플라스틱 sheet 및 pad와 같은 복합소재와 지류, 목재와의 접착용으로 확대 적용이 가능할 것으로 각종 포장지류 등의 응용 분야를 조사하였다.

또한 친환경 산업용 필터, 친환경 광고 천막 등 다양한 분야에 PVC, PET, PP등의 플라스틱 소재와 목재, 지류, 천등의 다양한 접착 분야가 있는 것으로 조사하였고 이러한 분야들은 지금까지는 유성 클로로프렌 고무계 접착제, 1액 및 2액의 유성 폴리우레탄 수지 용제계 접착제, 혹은 PVC 수지 용제계 접착제나 과량의 프탈레이트계 가소제를 용제로 사용한 제품들을 주로 산업 현장에서 사용하고 있는 것으로 조사 되었는데 이러한 다양한 복합재료 분야에 범위를 확장 하여 사용이 가능한 것으로 조사하였다.

1) 목재 집성용



2) 금속 가전용



3) 온돌마루 제조용



4) 황토혼화용



5) 친환경 보드제조용



6) 인테리어 시트용 접착제



7) PVC Overlay, Wrapping, Membrane용



8) 고기능성 지류용



9) 산업용 PVC/PET 천막용



10) 친환경 필터용

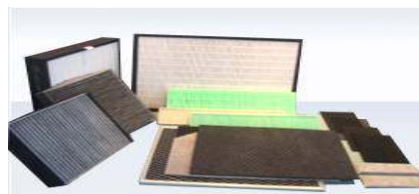


그림 4-1. 무용제 접착제의 적용 분야



다. 무용제 접착제를 사용한 Membrane, Wrapping용 외국 제품 사용 현황

Membrane 용은 현재 Henkel사, NSC사 를 비롯한 외국 수성 제품이 있으며 Henkel사 제품은 Poly Urethane Dispersion 으로 점도는 500 cps 이하, 고형분은 40~50% 가량이고, NSC사의 VLOCK 3189 제품은 점도 2200 쉐, 고형분 53.3%, Tg는 -13°C, 42°C 의 두 peak를 보이는 것으로 VAE와 MMA위주의 아크릴 에멀전인 것으로 조사 되었다. 이 제품들의 특성은 Spray시 고루 분사되어 표면의 요철 현상이 없어야 하고 열활성 특성이 있는 것으로 보인다.

Wrapping용은 Rika bond 라는 일본 제품이 있으며 이는 6000 cps, 58%의 고 고형분을 갖는다. 이 제품은 나이프 도포가 가능해야하고 드라이 챔버에서 빠른 건조성을 갖으며 (고 고형분 수성 에멀전 사용), 건조 후에는 강한 Tack과 완전 건조 후에 강한 접착력을 필요로 하고 접착과정에서의 복잡한 성형성을 견일 응집력이 있어야 하며 더 나아가서는 난연 특성을 나타내야 할 것으로 보인다.

## 2. 실험방법

### 가. 접착제 제조

용제 타입의 목재와 복합소재와의 대표적인 접착제인 overlay 작업용 접착제의 친환경 제품 배합 실험을 아래와 같이 진행하였다. 최종 물성은 클로버 마크 최우수 등급 수준의 친환경성을 나타내어야 하며, 기존의 PVC film과의 상대 접착력, 저온 접착력, 내수 접착력등이 동등 이상의 수준이어야 하며 건조시간, 흐름성등 제반 작업 여건을 만족해야 하고 저장 안정성이 양호한 제품을 개발하는 것이다.

제품의 개발은 기존 오버레이 제품에 주로 사용되던 대표적인 유기 용제인 톨루엔을 제외하고 또한 기존 사용하던 프탈레이트계 가소제도 대체 하는 것으로 하고 그로인해 저하되는 접착력 향상을 위해 wetting제 및 접착 향상제를 사용하고, 점도의 저하를 방지하기 위해 필라등을 사용하고 또한 주 베이스도 무용제형에 적합한 변성 비닐계 주제를 사용하였다. 배합에 사용된 모든 원료는 타제품에 투입되어 친환경성을 인증 받은 원료만을 사용하여 배합하였다.

친환경 제품의 물성 실험을 하기 위하여 표1와 같이 제품을 제조하여 실험하였다. 기존 용제형 1제품 195W와 무용제 이지만 프탈레이트계 가소제를 사용한 친환경 양호 등급 정도의 195N 제품을 비교군으로 하여 무용제 및 무프탈레이트계 제품으로 제조한 195E-1,2,3의 제품을 제조하여 기본 스펙을 측정한 후 물성 실험을 진행하였다.

표 4-1. 친환경 오버레이 제품의 배합

원료명	1용제형	195N	195E-1 (친환경)	195E-2 (친환경)	195E-3 (친환경)
EVA706	375	300	300	300	300
EVA645		75	75	75	75
AOT75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
SN44S	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
NXZ		0.45	0.45	0.45	0.45
OM5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
DBP		43.13			
BCA	5.63	5.63			
NEOCIZER-A			48.75		
BF LA705				48.75	
GL100					48.75
TOLUENE	43.58				
WATER(후첨)		9		15	
점도	17000cps	16000cps	15000cps	17000cps	16000cps
고형분	50%	60.50%	60.50%	61%	61%

친환경 Overlay 무용제 타입 접착제의 기본 요구 spec은 아래와 같다.

- v 외 관 : 유백색 에멀전, 무취
- v 점 도 : 14,000 ~ 16,000cps / 25℃ (RION VT-04)
- v 고 형 분 : 54 ~ 58%
- v PH : 4 ~ 6
- v 주 성 분 : 변성 EVA Emulsion
- v 특 징 : 무용제형 Overlay용으로 환경 친화형 제품

## 나. 물성 측정

### (1) 기본 물성

Viscosity (점도)는 RION viscotester VT-04를 사용하였고, 측정온도는 25℃로 하였다. Solid content (고형분, %)는 150℃에서 30분간 건조시켜 그 양을 측정하였다. Glass Transition temperature (유리 전이 온도, Tg)는 DSC-2010(TA instrument)을 이용하여 측정하였고, Particle size (입자경)는 Particle sizer(shinadzu SALD1100)을 사용하여 측정하였다.



그림 4-4. Viscometer (Brookfield RV-1+)

### (2). 접착력 측정

#### (가). 시험편제작 및 시험 방법

시험편 재료는 함수율 15% 이하로 건조한 비중 0.5 이상의 40mm×150mm MDF 시편과 PP필름(두께 0.13mm)과 PVC필름(두께 0.36mm)을 번갈아 사용하였다. 미리 잘 혼합한 접착제를 접착면의 양면 각각에 도포하여 맞붙이는데 시험편 재료의 자연 건조, 예비 경화 또는 시험편을 접착하는 경화 등의 조작은, 특별히 고려한 표준 방법이나 특별히 검토한 특수 조작법이 없는 한 접착제 제조자가 지정하는 조작법을 적용하였다. 접착의 경화 과정 중 시험편이 잘 겹쳐지도록 적당한 고정지그를 사용하여 접착력을 테스트 하는데 이 때 시험편의 끝부에 있는 시험편을 고정하는 지그는 시험편의 축에 직각이어야 함에 유의 한다. 시험편은 모든 시험에 앞서 적어도 40시간, 온도 습도는 표준 온도 상태 온도 20℃ 및 표준 상태 습도 65% 정도에서 처리하도록 한다. 시험에 사용된 로드셀은 최대허용치100Kg을 사용하였다. 분당 50mm의 속도로 Peel test를 실시하여 시험체의 파단의 발생할까지 파단 면적을 기록하거나 평균 kgf를 구한다. 오픈타입은 사용하는 접착제의 종류에 따라 제조자가 지정하는 오픈 타입을

취하였다. 압착은 특별한 규정하지 않고 접착면을 합친 후 프레스를 하여 2시간 압축한 후 48시간 이상 방치한 후 접착력 테스트를 하였다. 조작시 시험편은 지그에 고정할 수 있을만큼 박리한 후 테스트 하였다.

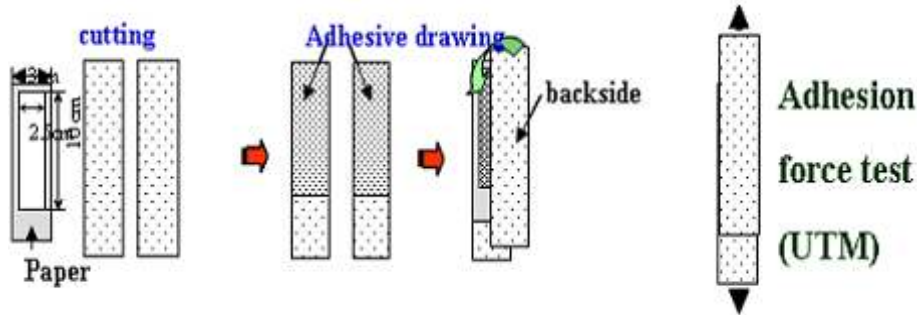


그림 4-5. Test sample preparation for adhesion force

(나) Adhesion force (접착강도)

상대 접착력 및 내수 접착력 시험

준비된 시험편을 UTM(shimadzu AG-2000A, 만능시험재료기)을 사용하여 압축 전단강도를 측정하였으며, 측정법은 나. (1). 에 명시 하였다.

준비된 시험편을  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 물속에 3시간 침지하고, 다시  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 물속에 10분간 침지한 후 젖은 그대로의 상태에서 UTM(shimadzu AG-2000A, 만능시험재료기)을 사용하여 접착력을 측정하였다.

(3). MFT (minimum flim forming temperature, 필름조막 온도)

시료를 깨끗한 슬라이드 유리 위의 한쪽 면에 넓게 도포하고, 소정의 온도 및 습도를 유지하면서 건조시켜 두께 0.1-0.3mm의 균일한 피막을 만든다. 건조물이 균 일한 연속 피막인지의 여부와 피막이 백탁되어 있는지의 여부를 육안으로 관찰한 다.

(4). Galss Transition temperature (유리 전이 온도)

Tg는 DSC-2010(TA instrument)을 이용하여 측정하였다.

(5). Particle size (입자경)

Particle sizer(shinadzu SALD1100)을 사용하여 측정하였다.



그림 4-6. Particle size analyzer (SALD1100)

(6). 표면장력 측정

(가). 표면 장력을 측정하여 침투력 향상 정도를 확인하기 위해 Du Nouy Ring Method를 이용하는 DST 30이라는 측정장비를 사용하였다. DST 30은 우선 Du Nouy Ring을 행거에 거치 시키고 측정 비커에 시료를 반 정도 채운다. 다음 레버를 최하부에 위치 시킨 후 측정 시료를 위치시켜 레버를 올린다. 링이 시료가 든 비커의 중앙에 오게 하여 레버를 올려 시료에 링이 담긴 깊이가 약 3mm가 되도록 조작한 후 측정을 시작한다.

(나). DST 30을 운용할 시에는 표면장력이 온도에 영향을 받으므로(온도가 오르면 일반적으로 표면장력은 낮아진다.) 이를 유의해야 하며 너무 빠르게 레버를 조작하면 정확한 결과를 얻기 힘이 드므로 천천히 레버를 조작한다. 밀도의 차이는 측정값에 큰 영향을 주지 않으나 오차가 발생하니 이를 조심하며 마지막으로 시료의 순도가 높은 것을 선택하여 표면이 오염되지 않도록 한다.



그림 4-7. Surface tension analyzer (DST 30)

#### 4. 결과 및 고찰

목공용에 사용되는 용제형 접착제는 종류가 무수히 많으나 가장 많이 사용되고 대표적인 overlay 작업용인 합판, MDF, PB등에 PVC 필름등을 라미네이트하는 작업에 주로 사용 용도의 제품을 위주로 하여 제반 물성을 파악하였고 이에 대한 대체 test를 진행한다면 다른 용제계 제품들도 점차적으로 친환경화로 대체 하는데 큰 무리가 없을 것으로 본다.

이에따라 대표적인 overlay용 작업에 대한 기초 작업 조건 및 접착제에 요구되는 물성 등을 조사하여 대체 실험을 진행하였다..

##### 가. 원료별 기초 실험

##### (1). wetting제 사용에 따른 침투력 개선 실험

본 연구에서는 overlay용 접착제의 무용제화를 위해 인체에 유해한 유기 용제를 사용하지 않고서도 한쪽면이 코팅면이나 필름 소수성 표면인 피착재에 대한 접착력을 향상시키기 위해 수지 베이스별 물성 평가, 필러 사용시 증점 현황, 습윤제 및 첨가제, 경화제를 사용하여 접착력을 증강시켜 대체하는 방식으로 연구를 진행하였다. 이와같은 대체 원료의 적절한 배합을 찾아 실제 접착력 및 내수, 내한 접착력등을 비교 하였고 표면 장력을 측정하여 침투력 향상 정도를 확인 하였다.

(가). EVA1에 비이온성 계면활성제 첨가량에 에멀전 표면장력의 변화

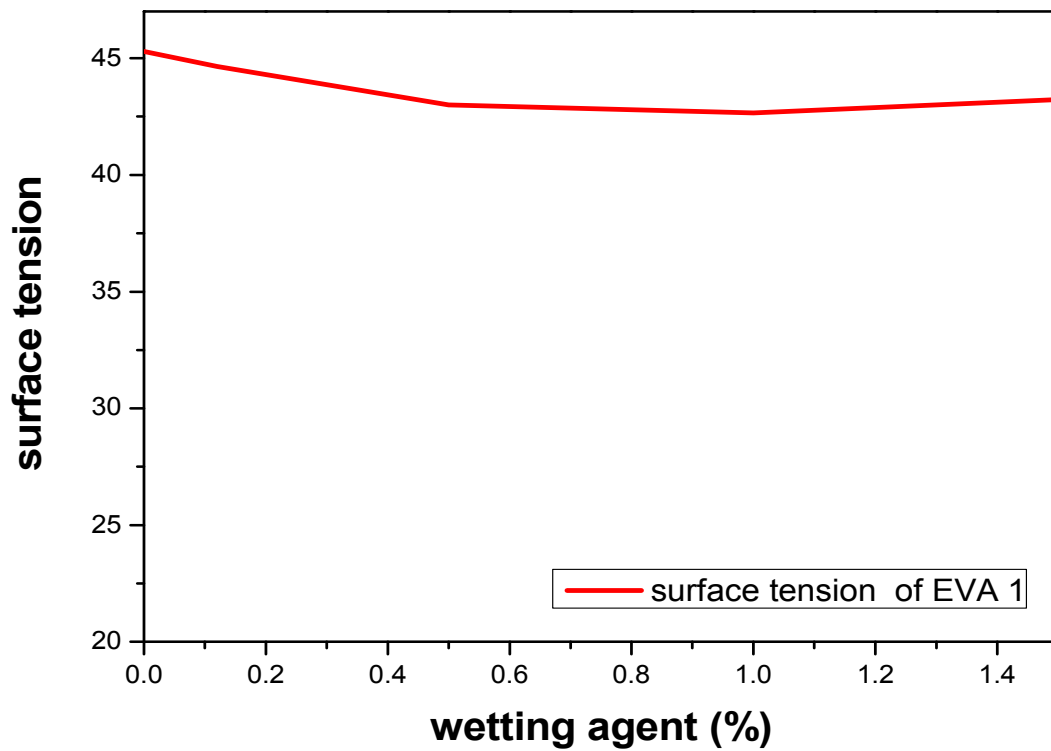


그림 4-8. 비이온성 wetting제 A(SN44S) 첨가 시 표면 장력의 변화

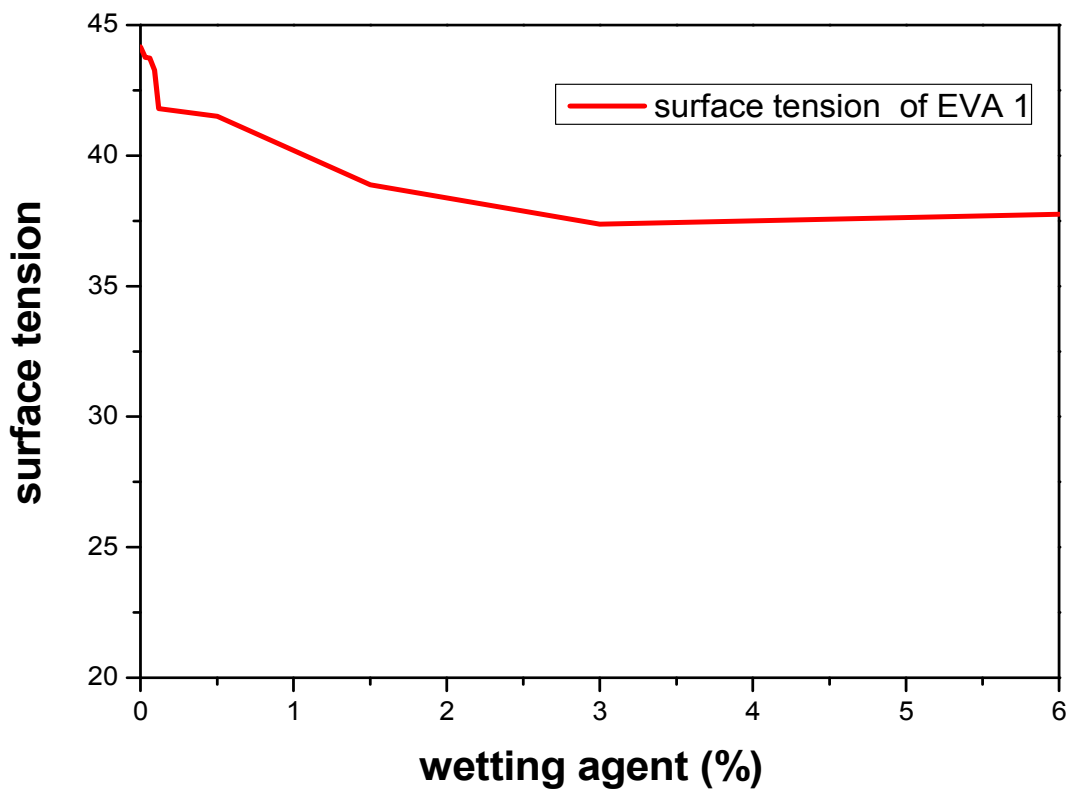


그림 4-9. 비이온성 wetting제 B(ABEX2535) 첨가 시 표면 장력의 변화

(나). EVA1에 이온성 wetting제 첨가량에 에멀전 표면장력의 변화

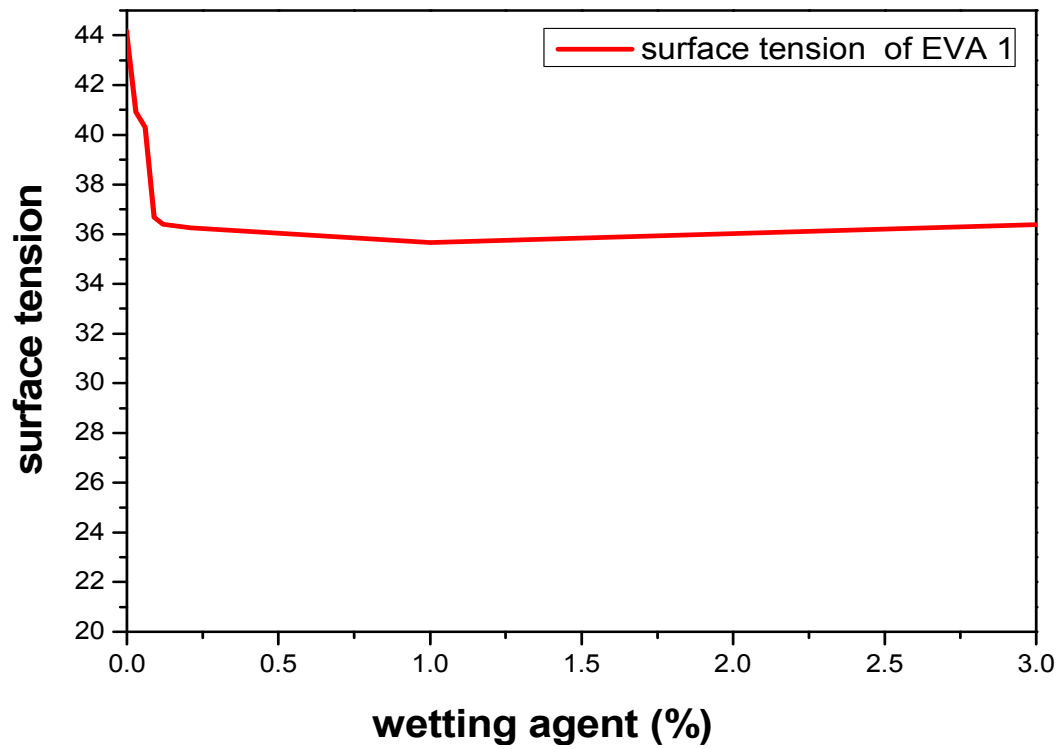


그림 4-10. 이온성 wetting제 C(SLS) 첨가 시 표면 장력의 변화

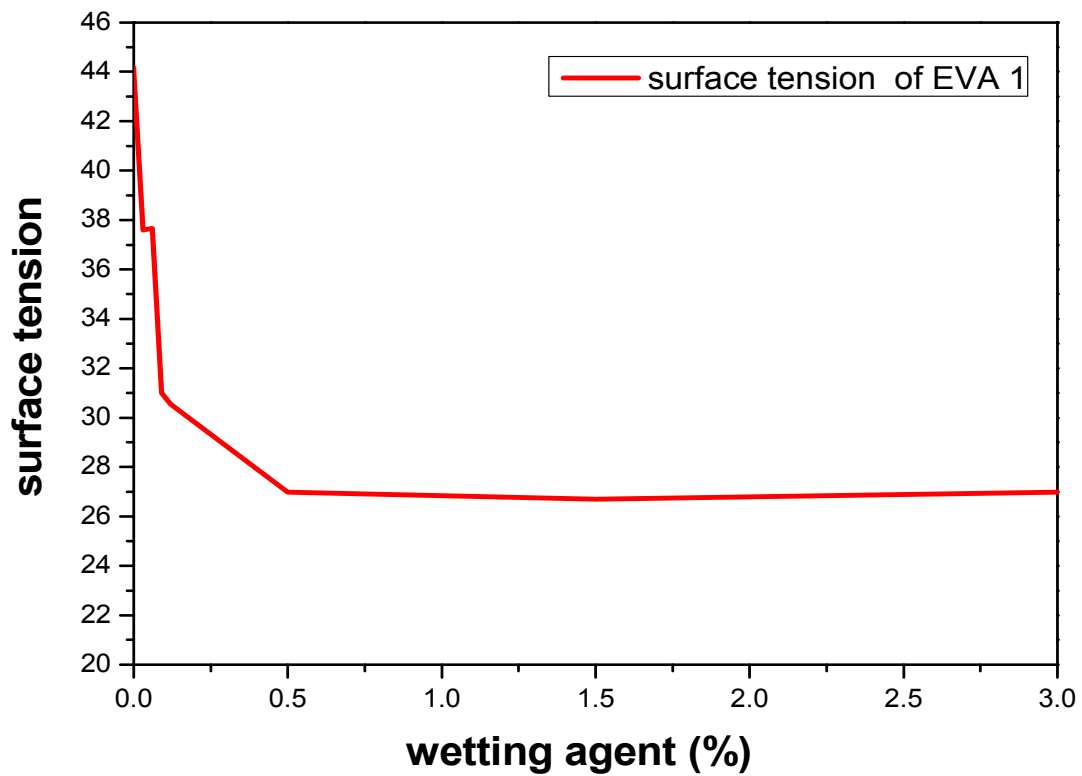


그림 4-11. 이온성 wetting제 D(NX) 첨가 시 표면 장력의 변화



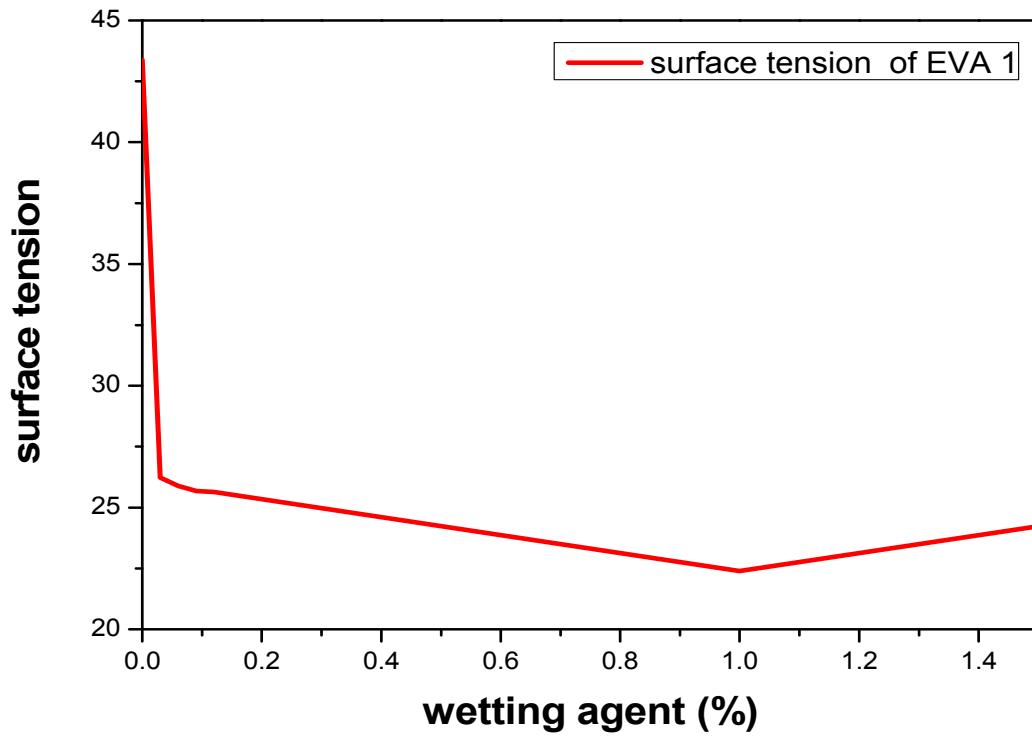


그림 4-12. 이온성 wetting제 D(AOT75) 첨가 시 표면 장력의 변화

(다). EVA2에 비이온성 wetting제 첨가량에 에멀전 표면장력의 변화

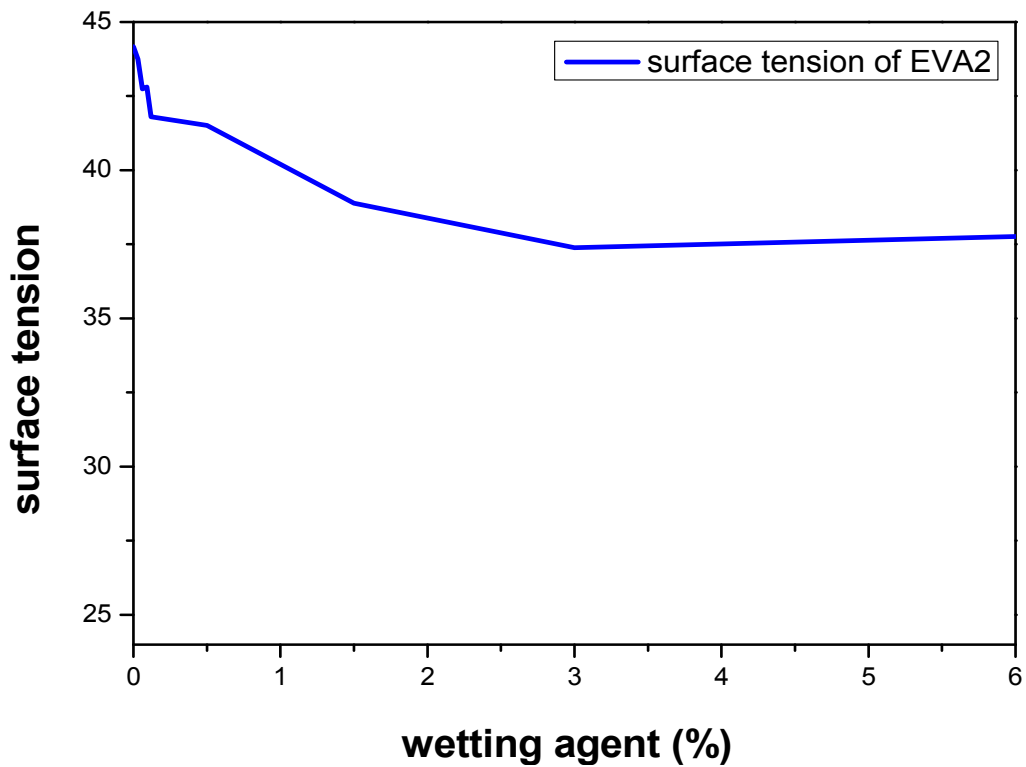


그림 4-13. 비이온성 wetting제 B 첨가 시 표면 장력의 변화

(라). EVA2에 이온성 wetting제 첨가량에 에멀전 표면장력의 변화

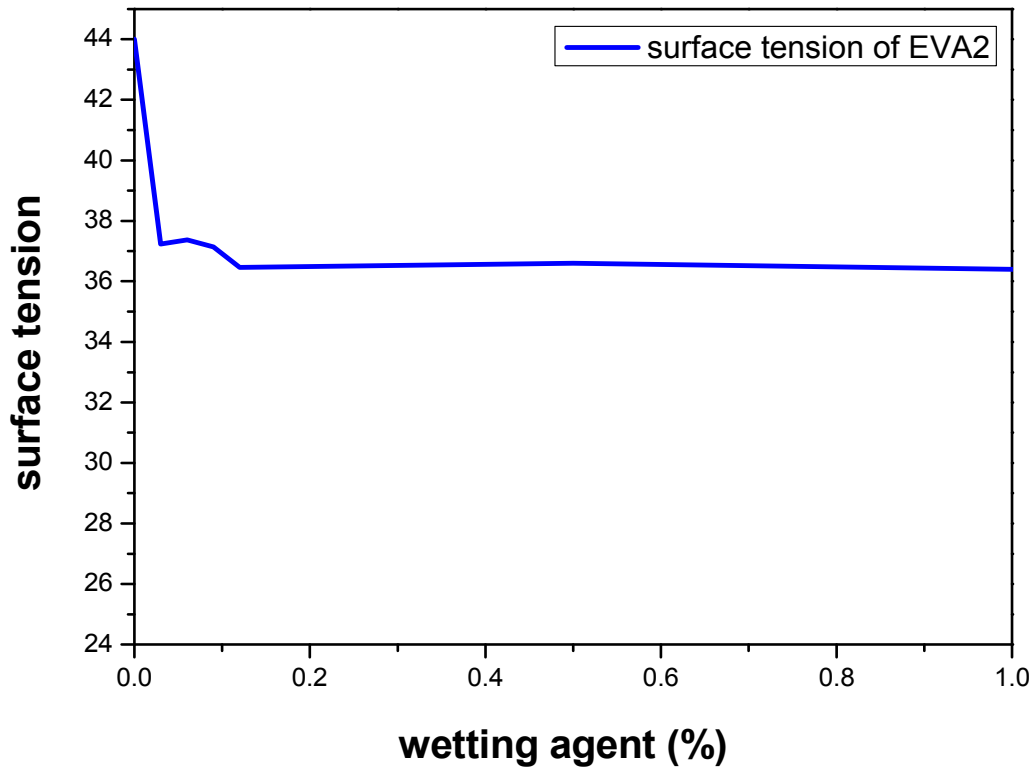


그림 4-14. 이온성 wetting제 C 첨가 시 표면 장력의 변화

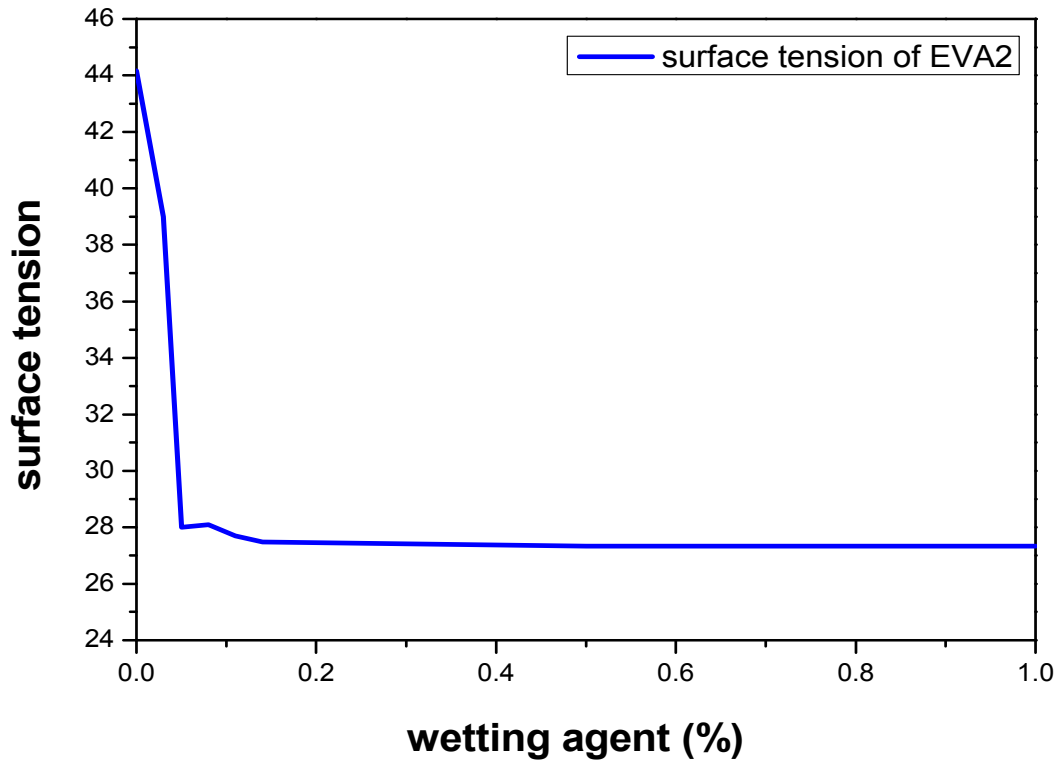


그림 4-15. 이온성 wetting제 E 첨가 시 표면 장력의 변화

## (마) 결과

Tg와 같은 물성이 다른 EVA 두 종류에 wetting제의 종류 및 첨가량을 달리하여 표면 장력을 측정한 결과, 비이온성 wetting제 보다는 이온성 wetting제에 의해 EVA 에멀전의 표면장력이 많이 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 유해한 유기용제를 사용하지 않고 소량의 wetting제의 첨가로도 침투력을 개선할 수 있음을 보여주는 결과이다.

시험에 이용된 EVA1과 2는 비이온성 계열의 wetting제를 1%이상 첨가하여도 초기보다 약 1.5 dyn/cm ~ 5dyn/m 정도의 작은 표면장력의 저하가 있었으나 이온성 계열의 wetting제는 0.05%만을 첨가하여도 적게는 4dyn/m ~ 17 dyn/m 정도의 저하가 있었다. 이는 비이온성 wetting제보다 이온성 wetting제가 적은 첨가량으로도 충분한 표면 장력의 저하를 일으켜 피착재에 쉽게 침투시킬 수 있음을 보여주는 결과이므로, EVA의 접착력을 개선하는데 큰 도움을 줄 것으로 판단된다.

## (2). Filler 투입에 따른 증점 개선

무용제 접착제의 test를 위해서는 용제계를 대체 할수 있는 속건성이며 한쪽면이 소수성 필름일경우에 접착이 가능한 수성 Base의 선정과 용제계를 대체하기 위해 필요한 작업성등을 맞추기 위해 증점을 위한 filler류를 사용 증점성 테스트를 진행하였다.

무용제 제품의 점도 조절을 위해 탄산 칼슘을 EVA base 별로 첨가 하여 증점을 확인한 결과 필러 사용으로 인하여 대부분의 EVA 베이스는 증점이 가능한 것으로 보여 용제를 사용하지 않고도 점도를 조절할 수 있을것으로 확인되었다.

그러나 필러류는 많이 사용하게 되면 접착력 저하의 원인이 되므로 사용양 별로 접착력 확인을 거친후 배합 예정이다.

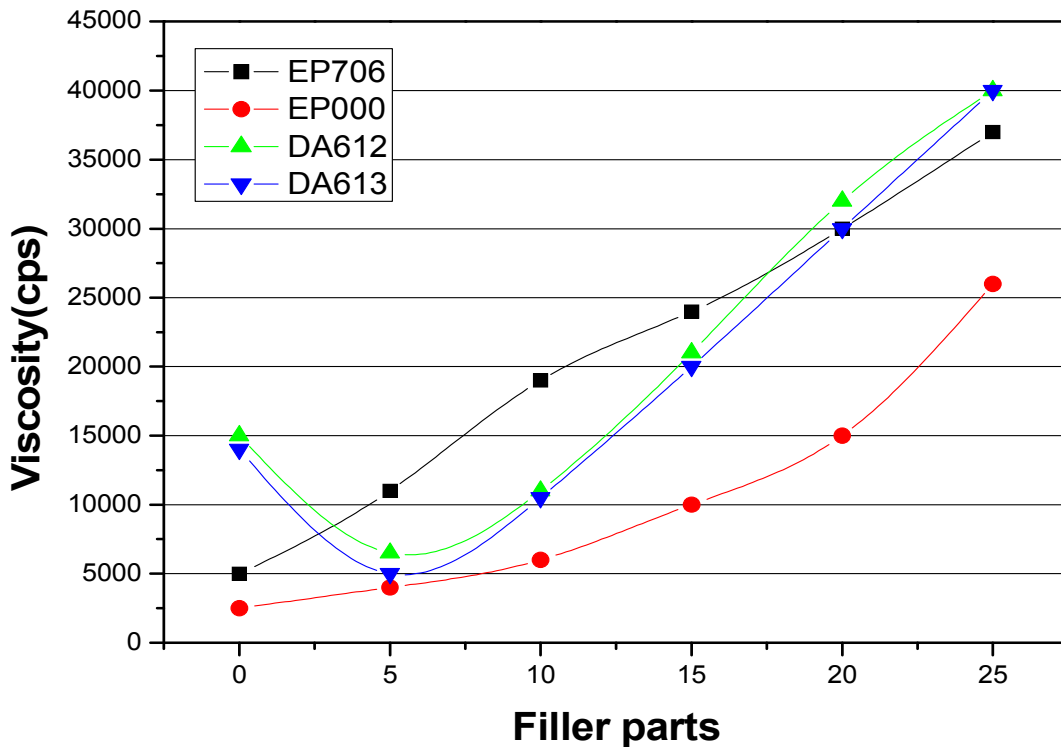


그림 4-16. EVA의 필러 첨가량에 따른 점도변화.

무용제형 목공용 복합소재용 접착제는 toluene 등의 휘발성 유기 화합물을 제외하고 대체 물질로 wetting제, filler 등의 첨가제를 사용하여 지속 실험하였다. 첨가제들은 고가일수 있으나 사용량이 5% 미만으로 소량이 될것이고 filler류는 저가 제품으로서 원가 상승에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 보인다.

#### 나. 기본 물성

무용제 타입의 오버레이 작업용 접착제의 기본 물성을 표3)과 같이 측정하였다. 국내 시판되기 시작한 최우수 등급 인증의 타사 제품 2종(S사,T사)과 용제형 제품 (195P)기존 오공의 친환경 우수 등급 제품(195N) 그리고 최우수 등급정도의 물성을 내는 195E-1,2,3으로 나누어 물성 비교 실험을 하였다.

제품의 점도는 타사의 한제품을 제외하고는 모두 용제형 제품과 비슷한 수준을 유지하였다. 그리고 제품의 저온 필름 조막 특성을 확인할수 있는 Tg는 무용제형의 경우 친환경 가소제 종류에 따른 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

친환경성 측정 결과는 친환경 인증을 획득한 타사 제품은 추가 협동연구기관인 서울대 의뢰 TVOC 테스트 결과 일반과 우수 등급으로 나왔고 오공의 개선 진행 제품 3종은 최우수 등급 수준의 결과를 나타내었다. 아래표는 측정한 물성의 결과치를 보여주고 있다.

표 4-2. 무용제 Overlay 제품의 물성 측정 결과

	S사제품	T사제품	195N	195P	195E-1	195E-2	195E-3
인증현황	최우수	최우수	최우수				
서울대 의뢰	일반	우수	우수	일반	최우수	최우수	최우수
점도	13000 cps	17000 cps	16000 cps	21000 cps	17000 cps	16000 cps	16000 cps
고형분	60.30%	64.80%	59.50%	51.40%	61%	60.50%	60.50%
Tg	-15.44℃	-16.13℃	-16.71℃	-15.47℃	-19.6℃	-10.25℃	-17.11℃
	195E-1 ( Neocizer-A)	195E-2 ( LA705)			195E-3 (GL100)		

#### 다. 접착력 TEST

타사 제품과 오공의 용제형 제품, 친환경 우수 수준의 현재 제품 그리고 이번 과제에 실험 진행중인 무용제 타입의 친환경 최우수 등급 수준의 제품들의 접착력을 비교 하였다.

MDF 와 PVC, PP필름을 이용하여 기본적인 상태 접착력과 내수 접착력을 비교 하였고 무용제 타입 혹은 친환경 가소제를 적용한 제품에서 부족되기 쉬운 저온 접착력을 같이 측정하였다.

그 결과 타사 제품 및 기존 용제형과 비교하여 무용제형 제품의 상태 접착 및 내수 접착력등은 모두 큰 차이가 없었으나 저온 접착 및 저온 초기 접착력에서 타사 제품등이 현저히 저하 되는 것으로 나타났다. 이는 무용제 타입으로 개발하는데 있어 저온 wetting성 및 저온 접착 성능이 현저히 저하될 가능성이 있어 현장 작업 시 저온 초기 접착 불량 및 저온 접착 불량으로 인한 큰 문제가 발생할 수도 있는데 오공의 개발 제품은 이부분을 가소제 대체 및 wetting 제 사용 보조 첨가제 사용등으로 현저히 개선한 결과로 친환경성과 제반 접착 물성을 모두 갖춘 결과로 볼 수 있다.

표 4-3. 무용제 무프탈레이트 오버레이 제품의 접착력 TEST

		S사	T사	195N	195P2	195E-1	195E-2	195E-3
상태	PP							
접착력	(0.13mm)	2.42	3.93	3.08	4.26	3.05	4.08	
하루경과	PVC							
	(0.36mm)	0.65	3.54	2.65	4.1	2.71	3.4	
저온	PP							
접착력	(0.13mm)	1.06	2.75	2.67	1.54	2.78	2.27	0.19
(4hr)								
저온	PVC							
접착력	(0.36mm)	0.04	0.69	1.82	0.04	1.57	1.72	0.01
(24hr)								
내수	PP							
접착력	(0.13mm)	1.45	1.93	1.82	1.67	1.85	2.15	0.34

저온 접착력 - 저온(4℃) 초기 접착력 TEST(1hr press, 4hr 경과후 측정)

상태 접착력 - 1시간 프레스 후 1일 양생, UTM 사용

내수 접착력 - 도포후 1hr press후 하루양생, 30℃물에 120min침지후 UTM사용.

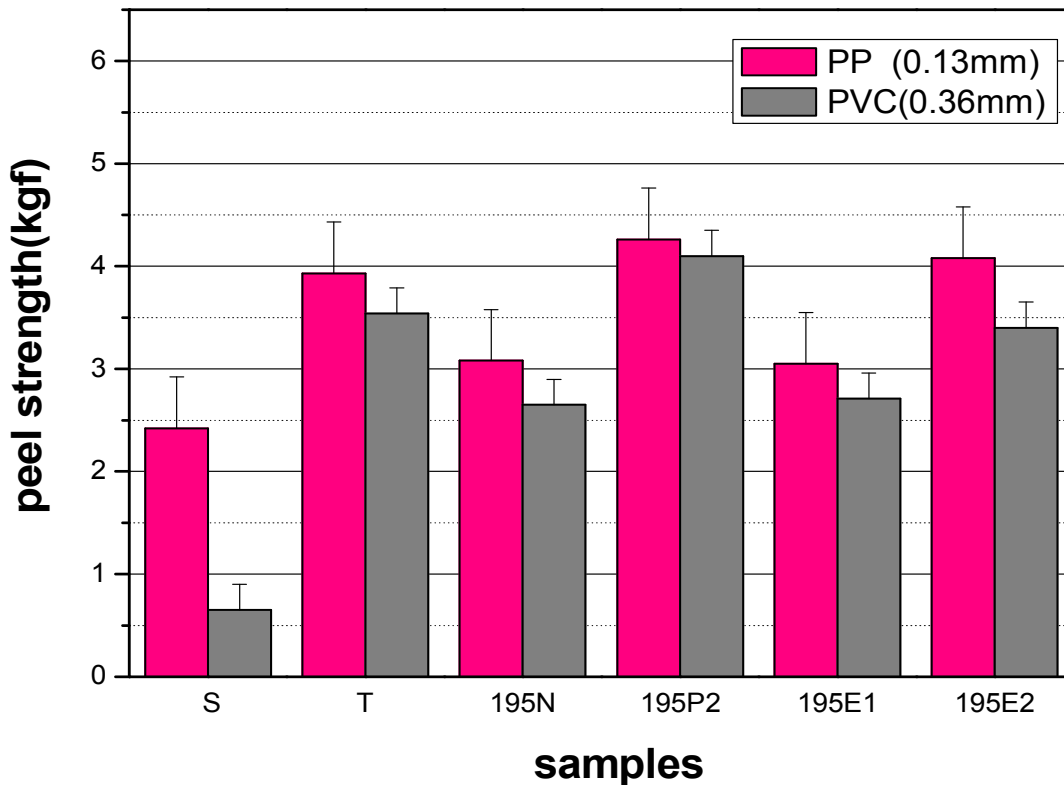


그림 4-17. 무용제 무프탈레이트 오버레이 제품의 상태 접착력 비교 그래프

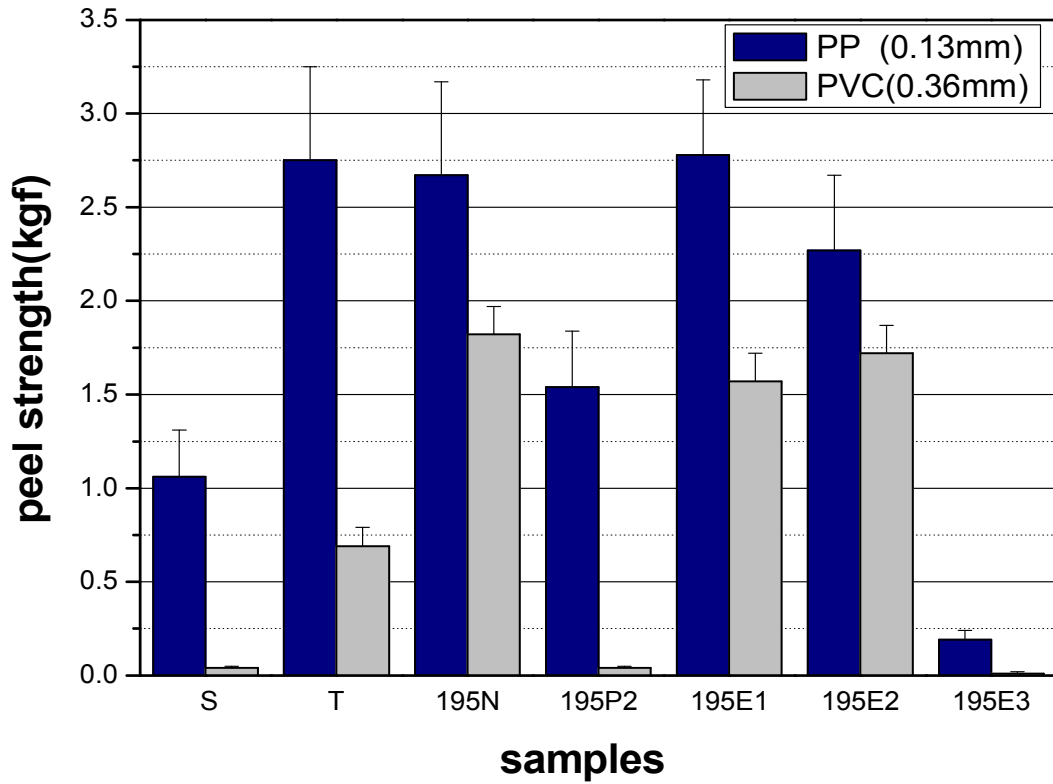


그림 4-18. 무용제 무프탈레이트 오버레이 제품의 저온 접착력 비교 그래프

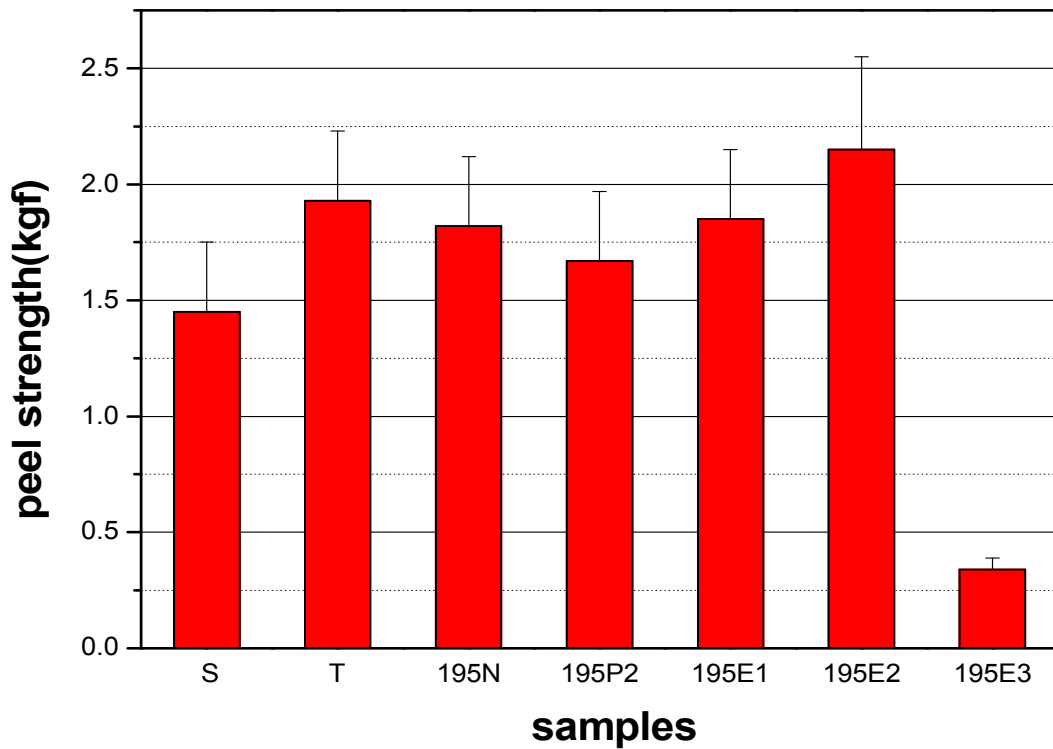


그림 4-19. 무용제 무프탈레이트 오버레이 제품의 내수 접착력 비교 그래프

라. PVAc 혼화 실험 (원가 절감)

그러나 무용제 제품의 경우 용제형에 비해 부족한 물성을 비싼 첨가제의 사용 및 변성 EVA 수지 및 PUD, 수성 Latex 등으로 base를 다양화하여 개발할 필요가 있을 것으로 보고 이에 따른 base 대체 실험을 실시하였다. 대체 base를 적용 할 경우 기존의 범용 EVA (55.5%, 3000 cps/25℃, Tg 0℃)를 주로 사용하던 제품에 비해서는 20~50% 가량의 원가 상승률이 불가피할 것으로 보고 있다. 이와 같은 원가 상승은 작업성 및 물성, 친환경성을 고려하여 어느 정도 감안 하여야 할 것이나, 보다 광범위하게 목재 및 복합소재에 적용하기 위하여 경제성 측면을 더욱 고려하여 최소한의 원가 상승률이 나올 수 있도록 개선 실험을 병행하였다.

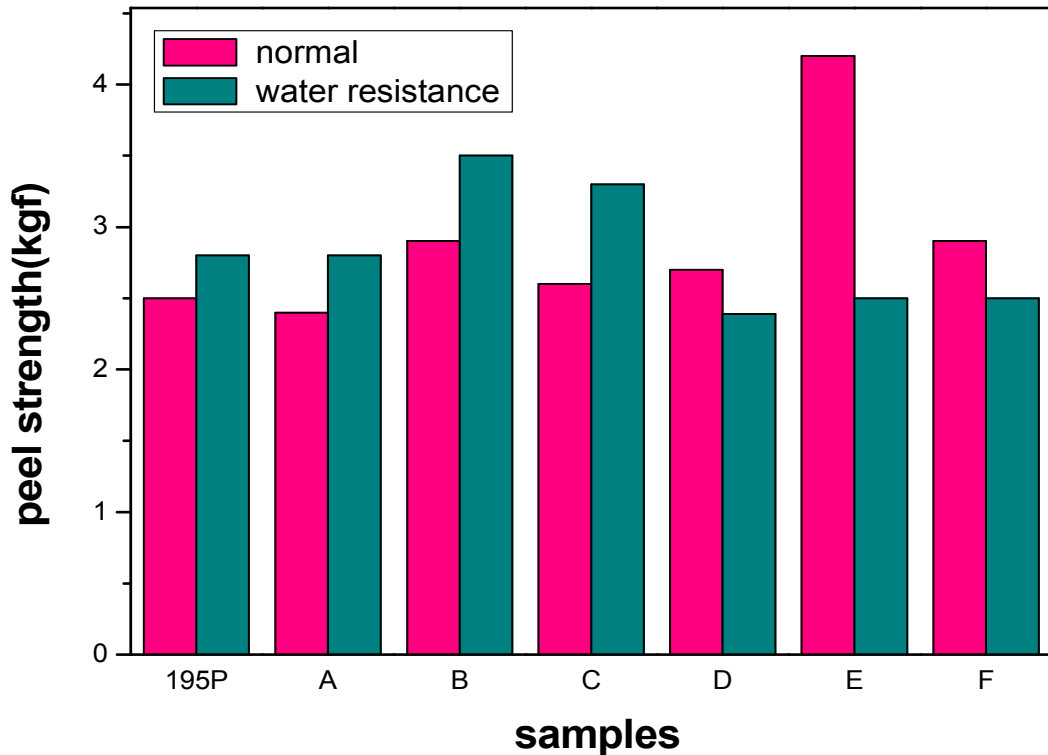
원가 절감 방안으로는 주 base인 EVA의 가격 보다 저렴한 PVAc를 아크릴을 사용하여 내부 가소화 하여 EVA와 같은 Tg와 같은 저온 특성을 갖는 제품으로 합성하여 이를 배합 하는 방법과 충전제로 저가의 filler를 배합하여 사용하는 방법으로 실험 하였다.

아래 4-4와 같이 두가지 방법에서 모두 원가 절감 효과가 나타났으며 접착력에 있어서도 일정 양을 배합하는데 있어서는 큰 문제가 없음을 확인하였다.

표 4-4. 무용제 제품의 원가 절감 실험

제품명	고형분	절감율 (%)	+포장 비합 절감율(%)	+노무, 동력 절감율(%)	상태 접착력	내수 접착력
195P (생산,EVA,PVAc, DBP,Tol)	47~49%	0%	0%	0%	2.5	2.8
PVAc늘림-1	48.0%	4.64%	3.92%	3.56%	2.4	2.8
PVAc늘림-2	48.0%	8.02%	6.78%	6.15%	2.9	3.5
PVAc늘림-3	49.0%	4.77%	4.03%	3.66%	2.6	3.3
PVAc늘림-4	46.0%	8.17%	6.90%	6.26%	2.7	2.9
195P+Filler(5%)	49.1%	3.06%	6.15%	5.58%	4.2	2.5
195P+Filler(8%)	50.8%	2.17%	5.12%	4.65%	2.9	2.5





( A:PVAc늘림-1, B:PVAc늘림-2, C:PVAc늘림-3 D:PVAc늘림-4 E:195P+Filler(5%),195P+Filler(8%))

그림 4-21. 무용제 제품의 접착력 비교

#### 마. 무용제 제품의 VOC 측정 결과

본 연구를 진행하며 무용제 제품 관련하여 측정한 VOC 측정값을 정리하였다. 무용제 제품의 주 BASE 인 EVA 종류별로 수거하여 VOC를 측정한 결과 대부분 최우수 등급 수준이었으나 제품에 따라 원액 자체도 우수 등급 수준밖에 안나오는 제품이 있어 유의가 필요하다. 그리고 무용제 제품을 용도별로 제조하여 제품별 휘발성 유기 화합물을 측정한 결과 소량의 첨가제에 의해서도 VOC가 발생할 수 있음을 확인할수 있었다. 특히 무용제 타입 개발시 글리콜 에테르 계와 같은 첨가제의 사용시 소량 사용시는 문제가 되지 않으나 과량 사용시 휘발성분이 과량 발생함을 확인하여 배합 조정시 응용 가능할 수 있었다.

그리고 타사 제품등도 수거 하여 휘발성분을 측정하여 그 결과를 확인한 결과도 나타내었다.

표 4-5. 오공 무용제 Overlay용 원료 및 제품의 VOC 측정 결과

용도		진공 유무	TVOC	등급	
68031		705	0.0854	최우수	
		DA102	0.1116	우수	
70704	EVA 원액 종류별	645	0.0612	최우수	
		706	0.0298	최우수	
		DA102-2	0.0269	최우수	
60831	친환경 오버레이용	705사용	0.1179	최우수	
		102사용	0.1043	최우수	
		705사용	○	0.0647	최우수
		N사		0.0518	최우수
70328	은박지용	PA190	○	0.0658	최우수
70328		195II	○	0.5198	양호
70704	EVA원액병 EVA오버레이 처리병 (톨루엔 오염확인)	195II-2	○	1.1125	양호
		195II	○○	1.5242	일반1
		195P잔여		0.998	양호
		706(+ 첨가제)		0.8527	양호
	Overlay 타사품	T사		0.3101	우수
S사			4.1504	일반1	

표 4-6. 무용제 제품의 친환경 가소제 종류에 따른 VOC 측정

	HCHO	TVOC	Benzene	Toluene	Ethylbenz -ene	Xylene	styrene
195E (EFP-4)	0.0063	1.0577	0.0000	0.0931	0.0829	0.0000	1.4841
195E (DBP +첨가제)	0.0042	1.4986	0.0000	0.0160	0.0834	0.0789	1.5090
195E (EFP-A)	0.0043	0.9296	0.0000	0.0071	0.0810	0.0795	1.4896
195E (DBP+50% 첨가제-50 %)	0.0039	2.4107	0.0000	0.0043	0.0783	0.0776	1.4466
EFP-4 12%	0.0099	0.3836	0.0000	0.0084	0.0347	0.0334	0.5599
EFP-A 11%	0.0046	0.1768	0.0000	0.0000	0.0144	0.0162	0.0888
DBP 12%	0.0095	0.6362	0.0000	0.0000	0.0535	0.0544	0.9673
EFP-2 9% BCA 1%	0.0089	0.2825	0.0000	0.0000	0.0293	0.0272	0.4732
195E (EFP-2)	0.0062	0.2317	0.0009	0.0598	0.0099	0.0227	0.0363
EFP-2 12%	0.0060	0.0887	0.0004	0.0053	0.0051	0.0089	0.0330
EFP-4 10% 첨가제 2%	0.0065	0.0323	0.0000	0.0019	0.0000	0.0050	0.0108

\* 가소제는 제3절에 사용한 가소제 별 사용

#### 4. 결론

무용제, 무프탈레이트 타입의 목재/복합소재용 접착제의 배합을 용제를 제거하는 대신 웨팅제 및 필러 각종 첨가제를 사용하고 친환경 가소제와 보조 첨가제를 사용하여 배합 하여 용제형 제품과 유사한 점도 및 물성을 갖는 접착제를 제조할 수 있었다. 이를 협동기관에 의뢰하여 원료 별 제품별 친환경성을 타사 제품과 비교하여 확인하여 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

또한 가장 중요한 접착력 면에서도 무용제, 무프탈레이트 이면서 상태 및 저온, 내수 접착력을 피착재 별로 테스트 하여 양호한 결과를 얻을 수 있었고, 특히 저온 초기 접착 면에서 기존 이나 타사 제품에 비해 월등한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 원가 절감 방안으로 PVAc 및 필러등을 혼합 하는 방법을 사용하여 접착력 및 물성의 저하 없이 원가의 개선이 가능함을 확인 하였다. .

또한 Overlay 나 Wrapping등의 목보드 (MDF, PB)등에 PVC, PP film 적용을 위해 제품 pilot 생산을 하여 실제 업체 적용 test를 진행하였고 이에 따른 현장 물성을 맞추어서 시생산 및 양산이 가능함을 확인하였다.

결론적으로 톨루엔등의 용제가 다량 함유되었던 목재와 PVC film용 EVA 에멀전 계 접착제를 무용제 타입으로 대체하여도 제반 물성 및 접착력, 저온 특성, 저장 안정성의 문제를 해결할 수 있었다. 이러한 결과는 차츰 더 피착재와 작업성의 범위를 넓혀 수계 접착제에 다량 함유되던 용제를 무용제화 하는데 응용 적용할 수 있을 것으로 본다.

## 제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

구 분	평가의 착안점 및 척도		
	연구 목표	달성도	기여도
1차년 도 (2006)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○친환경 보드 제조용 접착제의 기초 배합 및 원료 특성 연구</li> <li>○무프탈레이트, 무용제 접착제의 합성 및 배합 방법 기초 연구</li> <li>○친환경 접착제에 대한 자료수집 및 기초원료 조사</li> <li>○국의 친환경 접착제 제품 수집 및 관련 성분/물성 평가</li> </ul>	100 100 100	
2차년 도 (2007)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○친환경형 보드용 접착제의 합성 및 물성 평가</li> <li>○무프탈레이트 타입 초산비닐수지 접착제의 합성 및 물성 평가</li> <li>○무용제형 접착제의 합성 및 물성평가</li> </ul>	100 100 100	
3차년 도 (2008)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○우레탄 계 보드용 접착제의 생산라인 적용</li> <li>○무프탈레이트 타입 초산비닐수지 접착제의 시제품 생산</li> <li>○무용제형 목재용 접착제의 시제품 생산</li> <li>○친환경 접착제 및 목질 완제품의 경제성 평가</li> </ul>	100 100 100 100	
최종 평가	<ul style="list-style-type: none"> <li>○친환경 보드용 접착제의 개발</li> <li>○무프탈레이트 타입 초산비닐수지 접착제 개발</li> <li>○무용제형 친환경 목재용 접착제 개발</li> <li>○친환경 접착제 및 목질 완제품의 경제성 평가</li> </ul>	100 100 100 100	

## (1) 기술적 측면

- 포름알데히드가 미방출되며 그 외 열경화성 특성이나 접착 강도 등이 우수하며 동일한 작업 성능 및 생산성을 갖는 기존 수지류 보드 및 합판제조용 접착제 개발
- 환경 호르몬 물질인 프탈레이트 가소제 사용 시 보다 나은 물성 및 저온 특성을 가지는 무가소제 혹은 무프탈레이트 타입의 초산 비닐계 수성 접착제 개발에 따른 중합 기술 개발
- 다양한 소재, 고기능성의 목재 및 기타 복합 소재와의 접착에 사용되어 오던 접착제의 무용제화 제조 기술 개발 및 응용

## (2) 경제적·산업적 측면

- 새집 증후군 및 실내 전자재 환경오염 문제의 주요인이었던 보드 및 합판 가구류의 친환경화로 소비자 욕구 충족
- 친환경이며 고성능을 가지는 목재용 접착제 개발로 보드, 목가공품의 고급화로 인한 외국 제품과의 경쟁력 확보 및 국제 기구에서 규제하고 있는 유해 물질을 사용 안함으로써 수출 경쟁력 확보
- 친환경 자원인 목재 부산물이 환경 파괴의 주범으로 지적되는 잘못된 시각을 깨고 목재 자원을 보다 적극적으로 활용할 수 있는 계기
- 보드 제조 가공 및 전자재로 사용 시, 그리고 사용 후까지의 모든 산업 공정 및 생산 라인, 최종 적용시설까지 전분야에 걸쳐 환경 오염원 감소
- 친환경 제품의 원가 경쟁력을 보완하여 경제성 확보

## 제 5 장 연구개발 성과 및 성과 활용 계획

### (1) 실용화 산업화 계획 및 진행

본 연구결과 환경 호르몬 물질인 프탈레이트를 사용하지 않은 무가소제 초산비닐 수지 접착제 개발 및 생산 완료 (208G), 환경친화형 가소제를 사용한 무프탈레이트 초산비닐 수지 접착제 개발 및 생산 완료 (205, 207), 무용제, 무프탈레이트 타입의 PVC/목재 오버레이작업 전용 EVA 접착제 개발 및 생산 완료(195E) 하였고 무포름알데히드 보드용 접착제는 보드의 시생산을 완료하였다.

NO.	사업화명	제품명	업체명	사업화형태
1	무가소제 친환경 목공용 접착제 개발적용	208G	(주) 오공	기존 업체에서 상품화
2	무프탈레이트 친환경 목공용 접착제 개발적용	201, 205외	(주) 오공	기존 업체에서 상품화
3	무용제 목재 overlay용 친환경 접착제 개발적용	195E	(주) 오공	기존 업체에서 상품화

### (2) 논문 발표

NO.	논문명	주저자명	학술지명
1	Characteristics of Non-plasticizer PVAc Resin for Wood Products	김현중	목재공학 (한국목재공학회)
2	변성비닐계접착제를이용한파티클보드의포름알데히드/VOCs방산측정	김현중	접착 및 계면 (한국접착 및 계면학회)

(3) 국제학술회 발표

NO.	발표제목	발표자	장소/국명
1	Characteristics of PVAc and EVA emulsion using non-phthalate based eco-friendly plasticizer	최윤미	일본 접착 학회
2	Physico-Mechanical Properties and Formaldehyde/VOC Emission of Particleboard with Cross-linked Vinyl Resin	오진경	Harbin, P.R. China

(4) 특허 및 지적재산권 확보 계획

연구 시작전 무가소제 타입 수성 접착제 조성물 및 무용제 타입 수성 접착제 조성물 관련 기초 특허 출원 및 등록 완료

연구 종료후 2개월 이내에 무가소제 및 무프탈레이트 타입 수성 접착제 관련 추가 개선 사항 관련 특허 출원 예정

(5) 추가 연구, 타 연구에 활용 계획

이 제품들은 모두 원가의 큰 상승 없이 제반 물성이 우수하며, 환경마크를 인증받아 최근 실내 공기질 관리법에 따른 필요성 및 EU연합에서 요구하는 REACH 제도에 부합하는 인증된 제품이다. 따라서 내수 목공 작업이 가능한 건축, 인테리어, 가구등에 사용이 가능하며 수출 또한 확대할수 있을것으로 기대한다. 또한 기 개발된 제품 외에도 좀더 다양한 피착재, 작업성을 요구하는 범위로 확대 개선 하여 제품을 다변화 하는것도 가능하여 목질 재료를 사용하는 산업용 수계 접착제 전체를 차츰 무해물질들로 구성된 제품들로 변화시킬수 있을것으로 기대한다.

또한 본 연구에서 친환경 원료를 활용하여 각종 환경오염 물질을 저감시키기 위한 접착제 생산 기술을 이용함으로써 산업전반에서 제기되는 환경문제들에 해결책을 제시할 수 것이다. 뿐만 아니라 원가절감 방안을 적극 활용하여 생산라인에 반영하고 원료의 사용효율 극대화하여 보다 환경 친화적며 효율적인 산업으로의 변화를 도모할 수 있을 것이다. 또한, 건축내장재 산업에서 실내 공기질 및 삶의 질과 관련한 부분에서 미래지향적이고 환경 친화적인 소재를 앞서서 제공할 수 있을 것이다.



## 제 6 장 연구개발 과정에서 수집한 해외과학 기술정도

해당없음

## 제 7 장 참고문헌

1. 이영규, 양한승, 김현중, 목질복합재료와 실내공기질, 목재공학 31(5) 1-14, (2003).
2. 임업연구원·한국합판보드협회, 실내공기환경과 목질제품, 제3회 한국 합판·MDF·파티클보드 심포지엄 프로씨딩 (2003).
3. 환경부, 2001, 실내공간의 VOCs 특성 및 제어방안에 대한 기초조사
4. 김수민, 김현중, 탄닌접착제의 화학과 응용, 접착및계면 3(3) 41-50, (2002).
5. 김수민, 김현중, 목재공학회 2004년 춘계학술발표논문집, 65 (2004).
6. 송홍근, 노정관, 임업연구원보고 43, 52 (1991).
7. 주효숙, 박영준, 김현중, 대두를 이용한 친환경 접착제와 목질 복합재, 접착및계면 24-33, (2004).
8. 임업연구원·한국합판보드협회, 실내공기환경과 목질제품, 제3회 한국 합판·MDF·파티클보드 심포지엄 프로씨딩 (2003)
9. KS M 1998-2 건축내장재의 포름알데히드 방산량 측정-제2부:소형챔버법
10. KS M 1998-3건축내장재의 포름알데히드 방산량 측정-제3부:방산셀법
11. KS M 1998-4건축내장재의 포름알데히드 방산량 측정-제4부:데시게이터법
12. A. Pizzi, Wood Adhesive : Chemistry and Technology, Marcel Dekker, New York (1983).
13. E. Roffael, B. Dix and J. Okum, Holz und Roh- und Werkstoff, 58, 301 (2000).

14. A. Pizzi, *Advanced Wood Adhesives Technology*, Marcel Dekker, New York (1994).
15. A. Pizzi and A. Stephanou, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 2109 (1994).
16. A. Pizzi and P. Tekely, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1645 (1995).
17. A. Pizzi, J. Valenezuela and C. Westermeyer, *Holz und Roh- und Werkstoff*, 52, 311 (1994).
18. S. Kim and H.-J. Kim, *Holz als Roh- und Werkstoff* 62(2) 101 (2004).
19. S. Kim and H.-J. Kim, *J. Adhesion Sci. Technol.* 17(10) 1369 (2003).
20. S. Kim, Y.-K. Lee, H.-J. Kim and H. H. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, V1(14) 1863 (2003).
21. L. Zhao, B. Cao, F. Wang and Y. Yazaki, *Holz Roh-Werkstoff* 53, 117 (1995).
22. Y. Lu, Q. Shi and Z. Gao, *Holz Roh-Werkstoff* 53, 205 (1995).
23. Y. Lu and Q. Shi. *Holz Roh-Werkstoff* 53, 17 (1995).
24. A. L. Lambuth, *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker Inc, New York, 259 (1994).
25. O. Johnson, Adhesive formula and the product produced, US Patent.
26. R. S. Burnett and W. R. Eichenberger, *Paper Trade J.*, 126, 51 (1948).
27. K. Bain and X. Sun, *Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.*, 39, 72 (1998).
28. D. J. Myers, *Cereal Foods World*, 38, 355 (1993).
29. A. K. Smith and H. J. Max, *IND. ENG. CHEM.*, 34, 817 (1942).

30. H. F. Roderick and A. E. Hughes, Paper Trade J., 110, 104 (1940).
31. A. Gruner and O. Piringer, Packing Tech Sci, 12(1), 19 (1999).
32. J. T. Hendersom, Tappi J., 62, 9396 (1979).
33. U. Kalapathy, N. S. Hettiarachchy, D. Myers and K. C. Rhee, J. Am. Oil Chem. Soc., 73, 1063 (1996).
34. K. S. Kim, O. H. Lie and S. Y. Lee, Korea Soybean Digest, 16(1), 14 (1999).
35. P. Wolkoff, P. A. Clausen, P.A. Nielsen, H. Gustafsson, B. Jonsoon, E. Rasmusen, Field and Laboratory Emission Cell:FLEC, Proceeding of Healthy Building'91, 1991.
36. S.K. Brown, Chamber assessment of formaldehyde and VOC emission from wood-based panels, Indoor Air 9 (1999) 209.
37. L. Gunnarsen, P.A. Nielsen, P. Wolkoff Design and characterization of the CLIMPAQ, chamber for laboratory investigation of materials, Poll. Air Quality. Indoor Air 4(1994) 56.
38. R. Funaki, S. Tanabe, Chemical emission rates from building materials measured by a small chamber, J. Asian Architect. Build. Eng. 1 (2) (2002) 93.
39. A. Afshari, B. Lundgren, L.E. Ekberg, Comparison of three small chamber test methods for the measurement of VOC emission rates from paint, Indoor Air 13 (2) (2003) 156.
40. M. Risholm-Sundman, N. Wallin, Comparison of different laboratory methods for determining the formaldehyde emission from three-layer parquet floors, Holz. Roh. Werkst. 57 (5) (1999) 319.
41. S.K. Brown, Occurrence of volatile organic compounds in indoor air, in: T. Salthammer (Ed.). Organic indoor air pollutants, occurrence, measurement, evaluation, Wiley-VCH, Weinheim, (1999).

42. ASTM-D5116-97, Standard Guide for Small-scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/products, (1997).
43. ASTM-D6007096, Standard Test Methods for Determining Formaldehyde Concentrations in Air from Wood Products Using a Small Scale Chamber, (1996).
44. ECA-IAQ Report No.2, Guideline for the determination of steady state concentrations in test chambers, Luxembourg, (1989).
45. ECA-IAQ Report No.8, Guideline for the characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers, Brussels, (1991).
46. ECA-IAQ Reprt No.13, Determination of VOCs emitted from indoor materials and products-inter laboratory comparison of small chamber measurements, Brussels, (1995).
47. ECA-IAQ Reprt No.16, Determination of VOCs emitted from indoor materials and products-second inter laboratory comparison of small chamber measurements, Brussels, (1995).
48. ENV 13419-1, building products-determination of the emission of volatile organic compounds-Part I :emission test chamber methods, Brussels, European Committee for Standardization, (1999).
49. Alphonsus V. Pocius., 2002. Adhesion and Adhesives Rechnology, 2nd Ed., Hanser Gardner Publications, Inc., Ohio.
50. Anderson, E. L., Albert, R.E., (1999) Risk assessment and indoor quality, Boca Raton, FL, Lewis Publishers.
51. Author: anon., American Plastics Council e-mail (December 12, 2002).
52. Author: anon., Plastics News, p. 3 (February 3, 2003).
53. Author: anon., Chemical Marketing Reporter, p. 3 (February 10, 2003).

54. Author: anon., Chemical Week, p. 85 (February 19, 2003).
55. Author: anon., Chemical & Engineering News, p. 12 (March 3, 2003).
56. Blomquist, R.F., A.W. Christiansen, R.H. Gillespie and G.E. Myers, 1961. Adhesive bonding of wood and other structural materials, EMMSE, The Pennsylvania State University. University Park, PA.
57. Burdurlu, E., Kilic. Y., Eli'bol, G. C., Kilic, M., Shear Strength of Calabrian Pine (*Pinus brutia* Ten.) Bonded with Polyurethane and Polyvinyl Acetate Adhesives, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 4856–4867 (2006).
58. Cadogan, D. F., J. Vinyl Technology, 13(2), 104–108 (1991).
59. Cadogan, D.F., "Health and Environmental Impact of Phthalates": WC 2002 Towards A
60. Sustainable Future, Brighton, UK (April 23–25, 2002).
61. Daniels, W. E., 1983. Poly(Vinyl Acetate) in Kirkothmer Encyclopedia of chemical technology, 3rd Ed., John Wiely and Sons, New York.
62. J. K.Sears and J. R. Darby, The Technology of Plasticizers, John Wiley & Sons: NY, NY (1982).
63. Kilic, M., Celebi, G., Compression, Cleavage, and Shear Resistance of Composite Construction Materials Produced from Softwoods and Hardwoods, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 3673–3678 (2006).
64. Kim, S. and Kim, H.–J., 2005. Effect of addition of polyvinyl Acetate to melamine–formaldehyde resin on the adhesion and formaldehyde emission in engineered flooring. International Journal of Adhesion and Adhesives 25(5), 456–461.

65. Kim, S. and Kim, H.-J., 2006. Study of Miscibility of melamine-formaldehyde resin and poly(vinyl acetate) for adhesive in engineered flooring. *Journal of Adhesion Science and Technology* 20(2-3), 209-219.
66. Kim, S., Kim, J-A., An, J-Y., Kim, H.-J ,TVOC and formaldehyde emission behaviors from flooring materials bonded with environmental-friendly MF/PVAc hybrid resin, *Indoor Air* 2007; 17: 404-415
67. Kim,S., Kim, J.-A., Kim, H.-J.,Determination of formaldehyde and TVOC emission factor from wood-based composites by small chamber method, *Polymer Testing* 25 (2006). 605.614
68. Krauskoff, L. G., How About Alternatives to Phthalate Plasticizers , *Jounal Of Vinyl& Aaaitives Technology*2003, Vob 9, No. 4
69. Latini, G., Monitoring phthalate exposure in humans, *Clinica Chimica Acta* 361 (2005). 20-29
70. Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, Makoto Ema, M., Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health:A review of recent studies on reproductio *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 50 (2008). 37-49
71. Rahman, M., Brazel, C. S., The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges ,*Prog. Polym. Sci.* 29 (2004). 1223-1248
72. Skeist, I. 1990. *Handbook of Adhesives*, Van Nostrand Reinhold, New York.
73. Tuncer, D. and Salim H., 2004. Effect of density and some of the production parameters on bending strength of laminated window profiles. *Building and Environment* 39: 1199-1205.
74. Uhde, E., Bendarek, M., Fuhrmann, F., AND Salthammer T./ Phthalic Esters in the Indoor Environment Test Chamber Studies on PVC-Coated Wallcoverings ,*Indoor Air* 2001; 11: 150.155

75. Vassiliou, V., Barboutis, I., Effect of PVAc Bonding on Finger–Joint Strength of Steamed and Unsteamed Beech Wood (*Fagus sylvatica*), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 1664.1669 (2007).
76. Verma, S.K. and Bisarya, S.C.,1986. Improvement in properties of poly(vinyl acetate): Emulsion with dibasic acids. *Journal of Applied Polymer Science* 31(8): 2675–2684
77. Walson. H., 1978. *The Applications of Synthetic Resin Emulsions*. Ernest Benn Limited, London.
78. Walson. H., 2001. *Applications of Synthetic Resin Latices*. John Wiley & Sons Ltd, England.
79. Wilke, O., Jann, O., and Brdner, D., VOC–and SVOC–emissions from adhesives, floor coverings and, *Indoor Air* 2004; 14 (Suppl 8): 98–107
80. Wypych, G., 2004. *Handbook of plasticizer*. ChemTec Publishing., Canada
81. Wypych, G., 2004. *Handbook of plasticizer*. ChemTec Publishing., Canada
82. S. Kim, H.–J. Kim, Comparison of standard methods and gas chromatography method in determination of formaldehyde emission from MDF bonded with formaldehyde–based resins, *Bioresource Technol.* 96(2005) 1457.
83. I.S. Elashmawi, N.A. Hakeem, E.M. Abdelrazek Spectroscopic and thermal studies of PS/PVAc blends, *Physica B*, 403 (2008) 3547.
84. S. Kim, H.–J. Kim, Thermal stability and viscoelastic of MF/PVAc hybrid resins on the adhesion foe engineered flooring in under heating system; *ONDOL*, 444(2006) 134.
85. S. Kim, J.–A Kim, J.Y. An, H.–J. Kim and S.–J. Moon, Development of a test method using a VOC analyzer to measure VOC emission from adhesives for building materials, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 20(15) (2006)



1783

86. S. Kim, H.-J. Kim, H.-S. Kim, Y.-K. Lee and H.-S. Yang, Thermal analysis study of viscoelastic properties and activation energy of melamine-modified urea-formaldehyde resins 90(8) (2006) 803