

최 종
연구보고서

폐식용유를 이용한 비포름알데히드
목재 접착제 제조 기술 개발

Development of manufacturing technology of
non-formaldehyde adhesive
using waste cooking oil

연구기관
건국대학교

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “폐식용유를 이용한 비포름알데히드 목재 접착제 제조 기술 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2003 년 8 월 22 일

주관연구기관명 : 건국대학교

총괄연구책임자 : 박 현

세부연구책임자 : 김 환 기

세부연구책임자 : 박 현

연 구 원 : 강 은 창

연 구 원 : 민 경 희

연 구 원 : 이 현 우

참 여 기 업 : 신성목재산업(주)

요 약 문

I. 제 목

폐식용유를 이용한 비포름알데히드 목재 접착제 제조 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구과제는 환경오염의 원인중 하나인 폐식용유를 이용하여 기존의 이소시아네이트계 접착제의 원료로 이용되어온 폴리올을 대체하고 나아가 포름알데히드계 접착제에서 비포름알데히드계 접착제로의 전환을 모색하므로써 폐자원의 고부가가치화 및 목질 소재의 인체친화적 및 환경오염 감소에 일조하고자 한다.

전세계적인 원목 생산의 부족으로 기벌목된 목재를 효과적으로 이용하기 위하여 개발된 목질복합재류(PB, MDF) 및 공학목재(합판, OSB, 웨이퍼보드, 단판 적층재)의 수요 증가로 접착제 사용량이 증가하고 있다. 반면 목재 접착제는 주로 포름알데히드계를 사용하고 있으나 최근 포름알데히드 방출문제의 심각성이 대두되어지면서 비포름알데히드계 접착제(MDI 등)가 절실히 요구되어지고 있으며 전세계적으로 이에 대한 연구가 행해져 오고 있다. 특히 현재 미국을 비롯한 북미지역에서 OSB 제조시 사용되어지고 있는 접착제로 페놀수지 접착제와 함께 MDI를 사용하고 있으며 그 사용량은 점차 증가하리라 예상하고 있다.

MDI접착제, 우레탄 도료, 우레탄 폼 등은 폴리올 또는 물과 반응시켜 사용하는 접착제로 폴리올과 반응할 경우 우레탄 결합을, 물과 반응할 경우 요소결합을 하게 된다. 이와 같은 각 결합은 그 성능에 영향을 미치는 주요한 요인이 된다. 따라서 높은 물성을 보이는 우레탄결합을 촉진시키기 위하여 폴리올을 사용하여야 함에도 불구하고 고가(高價)에 의한 그 이용의 제한성을 가지고 있다. 따라서 폴리올을 대체 할 수 있는 물질이 절실히

요구되고 있다.

폐식용유는 식물성 기름이 열로 인하여 산화된 것으로 주로 비누제조용으로 이용되어져 왔으나 최근 다양한 화학처리 방법을 통하여 천연디젤 연료로의 가능성을 보인다고 알려져 있다. 식물성 기름은 그 화학구조상 폴리에스터와 유사한 성분을 가지고 있으며 이외에도 다양한 지방산을 가지고 있다. 이러한 특성을 가진 식물성 기름, 즉 폐식용유는 국내에서만 연간 약 60만톤의 폐식용유가 발생하고 있으며 이는 BOD가 100만ppm으로 수질환경 파괴 등의 문제점을 발생시키고 있어 이에 대한 대책을 요구하고 있다.

이와 함께 목재에 이용되고 있는 접착제 및 코팅제는 대부분이 석유화학 제품으로 연소시 다이옥신 발생, 폐기물 매립처리시 토양 및 수질의 오염, 석유 자원 고갈 등의 문제로 천연물에서 얻어지는 생분해성 재료 이용이 절실한 실정이다.

따라서 본 연구과제에서는 최근 세계적으로 요구되고 있는 비포름알데히드계 및 천연생분해성 재료를 이용한 접착제의 개발에 폐식용유를 이용함으로써 외화절감 및 생산비 절감효과를 얻고 폐식용유를 이용한 석유자원의 대체 및 저가의 친환경 목재 접착제의 개발로 목재산업의 활성화 및 국제적 경쟁력을 확보할 수 있다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구과제에서는 폐식용유의 화학적 분리 및 변형, 그리고 MDI와의 반응성을 기기분석 및 접착력 시험을 통하여 가장 적절한 조건을 구명하고자 한다. 이와 함께 MDI와의 반응성 시험에서 구명된 조건을 바탕으로 실제 접착물성을 조사하고 이를 보드 제조 및 마루판 무늬목 접착에 적용하여 그 가능성을 알아보하고자 하였다.

연구내용과 범위는 폐식용유의 분리 및 변성 방법, 반응성 연구, 적용방법, 물성시험 등에 따라 다음과 같이 구분하였다.

1. 폐식용유의 분리기술과 화학적 변형 및 MDI와의 반응성 연구
 - 1) 폐식용유의 분리기술 확보 및 고부가가치화를 위한 화학적 변형 연구
 - 2) 폐식용유와 MDI를 이용한 기술의 체계화 및 개선방안 수립
 - 분리된 글리세롤과 지방산과 MDI와의 반응조건 수립
 - 첨가제 및 촉매를 이용한 반응성 연구
 - 아민, 폴리올과의 반응성 비교 연구

2. 폐식용유와 MDI로 구성된 접착제의 접착성능 및 패널 제조 연구
 - 1) 제조된 접착제의 접착조건 및 접착성능에 관한 연구
 - 접착제 물성 조사
 - 접착조건 구명
 - 접착성능 분석
 - 2) 목질 패널의 제조조건 및 물성에 관한 연구
 - 파티클보드 제조조건 조사
 - 파티클보드의 물성 시험
 - 마루판 적용 시험

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구과제를 통하여 얻어진 성과는 1) 폐식용유의 정제 및 분리 방법, 2) MDI와의 적정 반응 조건 구명, 3) 폐식용유의 접착제화, 4) 합판 및 파티클보드 제조의 가능성 구명, 5) 마루판의 무늬목 접착제의 적용 시험 등, 폐식용유를 접착제의 원료화 함으로써 폴리올 대체 원료로의 가능성에 대한 결과라 할 수 있다.

이와 같은 기술 개발은 폐자원을 자원화함으로써 석유자원에 의존했던 현실에서 좀 더 미래지향적인 기술로 그 가능성 및 기술을 축적함으로써 폐자원의 고부가가치화 시킬 수 있으며 기존의 접착제 원료 가격을 절감함으로써 고성능 및 고기능성 접착제 개발의 기초 연구로써 그 의미가 있다고 하겠다. 이와 함께 국내에서도 기존의 포름알데히드계 접착제에서 비포름알데히드계 접착제로 전환 할 수 있는 기술을 개발함으로써 국제 경쟁력을

갖출 수 있는 목질제품을 생산 할 수 있는 발판을 만들었다고 판단된다. 따라서 앞으로 이와 같은 폐식용유 접촉제의 제조기술을 바탕으로 실용화 및 현장화를 추진해 나가야 하겠다.

본 연구과제의 진행과정에서는 나타난 가장 문제점으로는 폐식용유를 수집하는 과정이라 하겠다. 폐식용유가 가장 많이 폐기 될 수 있는 산업은 식품제조업으로, 특히 라면 및 튀김 과자류를 생산하는 업종이며 이외에도 패스트푸드산업에서도 적지 않은 양의 폐식용유가 만들어지고 있다. 그러나 실제 이 폐식용유를 수집하기 위해서는 체계적인 수집시스템 또는 수집을 대행해주는 업자들이 필요하다는 것이다. 선진국의 경우, 수질오염 등 환경문제로 인하여 폐기되는 식용유를 전문적으로 수집해 처리하는 업체들이 있으나 국내의 경우에는 그와 같은 수집 대행업체가 없어 실제 폐식용유가 접촉제의 원료화 되기 위해서는 이와 같은 문제가 선결되어야 하리라 판단된다.

본 연구과제를 수행을 준비하며 얻은 다양한 정보를 통하여 폴리올은 도료와 우레탄폼 제조 등, 다양한 우레탄관련 산업에서 많은 양을 소모하고 있었으며 그 시장성은 목재산업과는 비교가 되지 않을 만큼 큰 것으로 나타났다. 그러나 본 연구는 목재 접촉제에 초점을 맞추어 진행하여 왔으며 연구수행 과정과 결과를 통하여 앞서 언급한 산업에서도 그 가능성이 충분하리라 판단된다. 따라서 목재 접촉제뿐만 아니라 우레탄도료와 관련하여 연구가 되어져야 할 것이며 이외에도 다른 화학고분자분야에서 폐식용유의 자원화의 방안을 모색하여 폐자원의 자원화에 대해 적극적으로 대처해 나가야 할 것이다.

SUMMARY

This study was performed in order to investigate the possibility of wood adhesives by reacting PMDI and the used vegetable oils. The vegetable oils are easily hydrolyzed and produced to glycerol and fatty acid. The produced materials have very reactive functional groups, hydroxy of glycerol and carboxylic acid group of fatty acid and effectively react with isocyanate group of PMDI.

This study was separated to two subjects. First subject was investigated the separating technology, chemical modification and reaction with MDI from waste cooking oil. Second subject was studied for the bonding properties and manufacturing of panel bonded with waste cooking oil and MDI as application.

Studies of separating technology, chemical modification and reaction with MDI from waste cooking oil

The adhesives were made according to each ratio of the PMDI, glycerol, and fatty acid. The reactions were monitored by FT-IR (Fourier Transform Infrared) and DSC, and studied the executed structure analysis, and investigated the adhesion properties of each adhesives.

Reactivity by FT-IR spectra was most superior in 1 : 1 : 2 mole ratio (fatty acid : glycerol : PMDI). And Reactivity of fatty acid and PMDI by FT-IR spectra was most superior in 1 : 1. At T_g by DSC, 1 : 1 : 2 and 1 : 1 : 4 mole ratio were about 73°C. But 2nd curing at 1 : 1 : 2 mole ratio was 172°C and 1 : 1 : 4 mole ratio was 167°C. And heat capacities were 4.97J/g and 11.89J/g, respectively. These results were explained that 1 : 1 : 4 mole ratio was much unreacted -NCO of adhesive.

Studies of bonding properties and manufacturing of panel bonded with waste cooking oil and MDI.

This study was conducted to evaluate the bonding properties and manufacturing of panel bonded with waste cooking oil and MDI. In properties of adhesive, based on curing time, pot-life, and gel time the mole ratio (1 : 1 : 2) of PMDI/glycerol/fattic acid appeared fastest reaction rate. Plywood's bonding strength appeared most excellently in 1 : 1 : 4 mole ratio. These result would be explained that adhesive strength increases reacting with unreacted -NCO of adhesives and -OH group of wood. Formaldehyde release of plywood is 1.8mg/ℓ . (formaldehyde emission of UF is 8.5854mg/ℓ)

For flakeboard manufacturing, the adhesive of 1 : 1 : 4 mole ratio was emulsified for modification. Curing temperature of adhesive by DSC was 73.06°C. Flakeboards were manufactured with 3, 11 and 20% particle MC and emulsified adhesive (resin content 1.5%, 2.5%, 5%(O.D. furnish weight of particle)). In properties of FB, bending strength, Internal bond, thickness swelling were good for 20% particle MC and 5% resin content. The formaldehyde release amount was E₀ level generally.

In the test of fancy veneer and floorings bonded with adhesive reacted PMDI with vegetable oil, laminated shear strength of HDF flooring was 10.27kgf/cm² and plywood flooring was 9.48kgf/cm². In formaldehyde release amount. HDF flooring was 1.3587 mg/ℓ , and plywood flooring was 0.6994 mg/ℓ .

The prepared adhesive has excellent properties and show great possibility to open up commercial materials, and this materials has a potential to use in area of surface coating, foam, electric materials, etc.

CONTENTS

Part I	Introduction	11
Part II	The present status of technical development	15
Part III	Research and development and result	22
Part IV	Target achievement	89
Part V	Practical use plan of result	92
Part VI	Science technological information	94
Part VII	Reference	95

목 차

제 출 문	1
요 약 문	2
I. 제 목	2
II. 연구개발의 목적 및 필요성	2
III. 연구개발 내용 및 범위	3
IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의	4
SUMMARY	6
CONTENTS	8
목 차	9
제 1 장 연구개발과제의 개요	11
제 1 절 연구개발의 배경 및 필요성	11
제 2 절 연구개발의 목적과 범위	13
제 2 장 국내외 기술개발 현황	15

제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과	22
제 1 절	폐식용유의 분리기술과 화학적 변형 및 MDI와의 반응성 연구	22
제 1 항	재료 및 방법	23
제 2 항	실험결과	29
제 3 항	결 론	43
제 2 절	폐식용유와 MDI로 구성된 접착제의 접착성능 및 패널 제조 연구	45
제 1 항	재료 및 방법	48
제 2 항	실험결과	61
제 3 항	결 론	87
제 4 장	목표달성도 및 관련분야에의 기여도	89
제 1 절	목표달성도	89
제 2 절	관련분야에 대한 기여도	90
제 5 장	연구개발결과의 활용계획	92
제 6 장	연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	94
제 7 장	참고문헌	95

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 배경 및 필요성

국내에서만 연간 약 60만톤의 폐식용유가 발생하고 있으며 이는 수질환경 파괴 등의 문제점을 발생시키고 있다. 이에 그 활용방안으로는 비누화 및 천연디젤유 제조에 이용 가능성을 제시하고 있는 실정으로 식물성 기름의 특성상 좀 더 다양한 고부가가치화에 대한 연구를 필요로 한다.

우루과이라운드이후 전세계적인 원목 생산의 부족으로 기벌목된 목재를 효과적으로 이용하기 위하여 목질복합재류(PB, MDF), 공학목재(합판, OSB, 배향성 웨이퍼보드(OWB), 단판 적층재(LVL))의 수요 증가로 접착제 사용량이 증가하고 있다. 목재에 이용되고 있는 접착제 및 코팅제는 대부분이 석유화학 제품으로 연소시 다이옥신 발생, 폐기물 매립처리시 토양 및 수질의 오염, 석유 자원 고갈 등의 문제로 천연물에서 얻어지는 생분해성 재료 이용이 절실한 실정이다. 그리고 목재 접착제는 주로 포름알데히드계를 사용하고 있으나 최근 포름알데히드 방출문제의 심각성이 대두되어지면서 비포름알데히드계 접착제(MDI 등)가 절실히 요구되어지고 있으며 전세계적으로 이에 대한 연구와 이용이 증가하고 있어 폐식용유를 이에 대한 원료로 이용하고자 한다.

표 1. 세계의 MDI 수요 현황.

(단위 : 천톤, %)

지역	1985	1990		1995		2000	
	수량	수량	증감률	수량	증감률	수량	증감률
서유럽	391	642	64	809	26	970	20
북미	363	539	48.5	683	26.7	630	7.8
아시아	84	177	111	234	32	521	123

(고분자과학기술 제 10권호 1999년 10월)

천연물을 이용한 비포름알데히드 접착제의 연구는 세계적인 추세로서 국내에서도 이에 대한 연구가 더욱 다양하게 이루어져야 한다.

1) 기술적 측면

폐식용유는 현재 연간 60만톤의 폐식용유가 발생하고 있으며 이는 BOD가 100만ppm으로 수질 환경오염 요인으로 처리에 많은 비용이 소요된다. 선진국의 천연물을 이용한 접착제 사례와 국내 사례를 비교 연구할 필요가 있다. 천연 폐자원을 이용한 비포름알데히드계 목재 접착제의 개발 가능성이 있다고 판단된다. 폐식용유는 열로 인하여 산화된 것으로 화학처리를 통하여 MDI와 반응시켜 목재 접착제로 이용하고자 한다. 천연자원을 이용한 접착제 개발로 석유자원의 대체 및 친환경 소재로 개발하고자 한다. 새로운 접착제의 개발을 통한 국내 접착제 제조기술 축적하고자 한다.

2) 경제 · 산업적 측면

비포름알데히드 접착제로 주로 MDI가 이용되고 있으나 우리 나라의 경우 모든 원료를 전량 수입에 의존하고 있다. 접착제의 가격은 접착제의 원료 단가가 관건이다. 이러한 특수 재료는 선진국이 독점적으로 생산 판매하면서 관련기술의 공개 및 이전을 꺼리고 대부분 know-how로 되어 있는 실정이다. 고가의 원료를 대체함으로써 폐자원의 고부가가치화를 이룰 수 있다. 폐식용유를 화학적 변성을 통해 접착제의 원료로 사용할 수 있다. 목재산업의 활성화에 기여하기 위하여 저가의 비포름알데히드 접착제 제조로 목질 판상재의 생산비 절감을 통한 국제 경쟁력 상승

3) 사회 · 문화적 측면

환경오염 및 재활용에 대한 국민적 관심이 고조되어 있다. 식생활 패턴의 서구화로 식용유 시장은 매년 5%의 성장을 보이고 있으며 폐식용유의 총배출량은 계속 증가할 전망이다. 폐자원 활용은 국민적 홍보가 필요하므로 폐식용유의 고부가가치 자원화를 통한 국민적 공감대를 형성할 수 있다.

제 2 절 연구개발의 목적과 범위

일상 식생활의 필수품인 식용유는 그 이용 후 처리에 많은 문제점이 있으며 환경오염의 한 원인이 되고 있다. 이러한 폐식용유를 접착제의 원료로 자원화함으로써 폐자원의 고부가가치화 및 환경오염 감소에 일조하고자 한다. 이와 함께 최근 세계적으로 요구되고 있는 천연 생분해성 재료를 이용한 접착제의 개발에 폐식용유를 이용함으로써 외화절감 및 생산비 절감효과를 얻을 수 있을 것이다. 이를 통하여 폐식용유를 이용한 低價의 친환경 목재 접착제의 개발로 목재산업의 활성화 및 국제적 경쟁력 확보할 수 있다.

본 연구과제는 이소시아네이트계 접착제중 폴리우레탄 접착제를 중심으로 하는 것이다. 폴리우레탄 접착제는 MDI(Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate)의 -NCO기와 폴리올의 -OH가 반응하여 우레탄결합을 이루므로써 만들어지는 접착제로 고기능성 접착제라 할 수 있으며, 함수율이 높은 습윤 목재의 접착과 목재와 이종재료와의 접착에 있어서 우수한 접착 성능을 발휘하여 미국, 유럽 등 선진국에서 구조용 목질판상재 제조에 그 이용도가 점차 증가되고 있으며 최근 포름알데히드 방출문제와 관련하여 주목을 받고 있다(Galbrath, 1985 ; Wood, 1987 ; 강, 2001).

그러나, 현재 유통되고 있는 이소시아네이트계 접착제의 원료 가격은 폴리올 3,200원/kg, MDI 1,600원/kg 으로 폴리올의 가격이 MDI의 가격보다 큰 부분을 차지하고 있다(강, 2001).

이러한 고가의 폴리올을 대체할 수 있는 방법 중 하나로 천연유기화합물인 식물성 기름(botanical sources), 즉 식용유를 사용하는 것이다(Dunn, 1995). 식용유는 가수분해를 통하여 글리세롤과 지방산을 분리할 수 있다(구상호 등 역, 1997). 분리된 글리세롤은 폴리올과 성분이 유사하여 폴리올을 대체할 수 있으며, 지방산은 MDI의 특성상 반응성이 우수하여 경화촉매로서 이용이 가능하다고 판단된다.

이에 본 연구는 폐식용유에서 글리세롤과 지방산을 각각 분리·정제 시키고 이를 이용하여 MDI와 반응시켜 목재용 접착제로서의 그 가능성을 알아보하고자 하였다. 이를 위하여 다음과 같이 두 세부과제로 나누어 연구를 진행코자 한다.

1. 폐식용유의 분리기술과 화학적 변형 및 MDI와의 반응성 연구

1) 폐식용유의 분리기술 확보 및 고부가가치화를 위한 화학적 변형 연구

- 2) 폐식용유와 MDI를 이용한 기술의 체계화 및 개선방안 수립
 - 분리된 글리세롤과 지방산과 MDI와의 반응조건 수립
 - 첨가제 및 촉매를 이용한 반응성 연구
 - 아민, 폴리올과의 반응성 비교 연구
- 2. 폐식용유와 MDI로 구성된 접착제의 접착성능 및 패널 제조 연구
 - 1) 제조된 접착제의 접착조건 및 접착성능에 관한 연구
 - 접착제 물성 조사
 - 접착조건 구명
 - 접착성능 분석
 - 2) 목질 패널의 제조조건 및 물성에 관한 연구
 - 파티클보드 제조조건 조사
 - 파티클보드의 물성 시험
 - 마루판 적용 시험

위와 같은 과정을 통하여 폐식용유의 이용 가능성을 알아보고자 한다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

최근 환경문제가 대두되어지면서 미국, 유럽등 선진국을 중심으로 천연물 접착제와 비포름알데히드계 접착제에 관한 연구와 투자가 활발히 진행되고 있다. 호주, 유럽에서는 탄닌을 이용한 접착제를 제조하여 사용하였으나 포름알데히드 방출 문제는 해결하지 못하고 있다. 미국에서는 콩단백질을 변성처리 하여 반응성을 증대시킴으로서 우수한 접착제로의 이용이 가능하였다고 보고하였다.

국내에서는 접착제 제조시 높은 비용의 수입 원료를 대체할 수 있는 원재료 개발이 시급한 실정이다. 국내의 접착제 제조 기술 및 이에 대한 연구자료는 매우 부족하다.

현재 관련기술의 문제점으로는 천연물로부터 탄닌, 단백질 등 주요 성분을 추출·분리하는 과정에 높은 비용과 순도에 따른 영향으로 이용상 한계가 있다. 미국에서 개발한 콩단백질 접착제는 콩단백질을 추출하여 고형화시키므로써 접착제 제조시 액상의 폐식용유보다 혼화성이 낮아 반응성이 감소하므로써 접착성이 저하되는 원인을 제공한다.

이와 함께 비포름알데히드계로 이소시아네이트를 이용한 목재접착제에 관한 연구는 다양하게 이루어져 왔다. 이소시아네이트는 1849년 Wurtz가 최초로 지방족 이소시아네이트를 합성한 후, 1850년 Hoffmann이 방향족 이소시아네이트를 제조하였다. 1884년에는 Hentschel이 공업용 이소시아네이트 합성법을 개발하였다. 그 후 1937년 Bayer 등에 의하여 디이소시아네이트와 디아민의 부가중합법을 발견하고 최초로 폴리우레탄을 합성하였다. 1940년대 초반 독일, 영국, 미국 등지의 화학회사에서는 폴리우레탄 탄성체, 접착제, 코팅제 등을 개발하였으며 1940년대 후반에는 경질 폼, 접착제, 코팅제 등을 생산하였다. 1957년에는 폴리우레탄폼 제조용 PMDI가 개발되었고, 1975년 독일에서 상업용 파티클보드 제조를 위한 이소시아네이트 접착제가 개발되었다. 1985년부터 미국에서 목질판상재 제조용 이소시아네이트 접착제가 생산되었다(Woods, 1987. ; 김 등, 1999 ; 최, 1999).

이소시아네이트 접착제의 원료로는 MDI(diphenylmethane-4,4'-diisocyanate)를 주로 이용하고 있다. MDI는 벤젠에 황산과 질산을 처리하여 얻은 니트로벤젠화에 수소를 가하여 아닐린을 만든다. 아닐린과 포름알데히드의 축합반응으로 생성된 디페닐메탄디아민(diphenylmethane Diamine)에 포스겐(COCl_2)처리 후 정제과정을 거친다. 이 과정을 통하여 monomer MDI(MMDI)와 polymeric MDI(PMDI)를 얻으며, 이소시아네이트기 당량이 비교적 큰 PMDI를 접착제에 이용하고 있다(Ball, 1981 ; Woods, 1987).

VOC문제로 인한 저가의 아미노계 접착제에서 방출되는 포름알데히드 문제가 제기된 후,

Ball(1981)은 이소시아네이트 접착제로 파티클보드를 제조할 경우, 내수성 및 물성이 향상되었으며 포름알데히드가 방출되지 않았다고 보고하였다. Gallagher(1982)는 MDI와 폴리올을 40℃ 이하에서 무촉매로 처리할 경우 물성이 우수하며 포름알데히드 방출문제를 해결할 수 있다고 보고하였다.

이소시아네이트계 접착제의 경화반응에 있어 Johns(1980)는 이소시아네이트기와 목재의 수산기가 반응할 경우, 폴리우레아 복합물이 생성되어 우수한 접착력을 보였다고 보고하였다. Zhuang 등(1993)은 MDI의 이소시아네이트기와 페놀, benzyl alcohol, hydroxybenzyl alcohol의 수산기의 반응을 조사한 결과, benzyl alcohol이 페놀보다 더 효과적이라고 보고하였다. Wendler 등(1995)은 NMR(nuclear magnetic resonance)을 이용하여 이소시아네이트와 목재의 경화 반응 조건을 조사한 결과, 저온에서 화학결합이 이루어질 경우 50% 이상이 요소결합을 하고 있으며 뷰렛결합은 고온에서 형성되었다고 보고하였다. 그리고 185℃에서 뷰렛결합이 요소결합으로 전환되므로 120℃에서 경화시킬 때보다 경화시간이 증가되었다고 보고하였다. 長井(1997)은 목재를 이소시아네이트에 함침시켜 침투거동을 진동분광법으로 조사한 결과, 기건재내에 이소시아네이트가 침투할 때 수분과 반응이 일어나므로 침투에 영향을 준다고 보고하였다. Marcinko 등(1998)은 목재와 이소시아네이트, 목재와 요소간의 분자결합을 NMR과 DMA(dynamic mechanical analysis)로 조사한 결과, 이소시아네이트와의 반응성이 우수한 것으로 나타났다고 보고하였다. 栗本 등(1999)은 MDI와 PEG(polyethylene glycol)로 폴리우레탄(PU(polyurethane))을 합성하여 폴리머 말단기의 화학적 거동을 적외분광법과 라만분광법으로 조사하였다. 그 결과 폴리우레탄의 우레탄결합은 수소결합의 유무에 따라 좌우되며 불순물을 포함한 수분과 반응할 경우 요소결합이 많았다고 보고하였다. Marcinko 등 (1999)은 PMDI 접착시 분자구조에 관하여 NMR과 DMA로 조사한 바, PMDI는 목재의 리그닌과 헤미셀룰로오스 탄소분자의 이동성을 감소시켰다고 보고하였다. 또 aspen을 PMDI로 접착할 경우, 점탄성이 감소하였으며 구조용재로서 물리·화학적 성질이 우수하였다고 보고하였다. 松木 등(2000)은 PMDI 접착제로 MDF를 제조하여 미반응 이소시아네이트기를 적외선 분광법으로 조사한 결과, 미반응 이소시아네이트기의 분포를 정량적으로 얻을 수 있었으며 접착제 첨가량, 퇴적시간을 조사하여 이소시아네이트기의 분포지도를 얻을 수 있다고 보고하였다. 이러한 경화메카니즘 연구를 통하여 이소시아네이트와 목재 수분 및 수산기의 반응이 목질재료의 건조문제를 해결할 수 있다고 결론지었다.

이소시아네이트 접착제 이용시 판상재 제조조건에 관하여 Johns 등(1981)은 aspen 플

레이크의 함수율을 4%, 10%, 18%로 조절하고 이소시아네이트 접착제 사용량 3%(목질재료 전건중량), 열압온도 300°F(약 149°C), 350°F(약 177°C), 400°F(약 204°C)로 구분하여 플레이크보드 제조의 적정조건을 조사한 결과, 함수율 4~10%의 MOR이 거의 유사하고 열압온도는 적정 열압시간이 주어진 상태에서는 300°F 이하에서도 열압이 가능하다고 보고하였다. McLaughlin(1981)은 외장용 MDF 제조시 PMDI를 사용할 경우, 열압온도는 290~350°F(약 143~177°C)정도가 적절하다고 보고하였다. 그리고 접착제 도포량은 목질재료 전건중량의 3~6%정도로 기존 접착제의 25~50%를 사용하며 함수율 4~15% 정도의 기건 목질재료는 충분히 사용할 수 있다고 보고하였다. Johns 등(1982)은 douglas-fir, white-fir, red oak, hickory, loblolly pine을 함수율 4%, 10%, 18%로 조절하고 열압시간 6분, 열압온도 350°F에서 이소시아네이트 접착제를 목질재료의 전건중량에 대해 3%만 사용하여 3층 플레이크보드를 제조한 결과, 함수율 18%에서 최저 물성이 나타났으며 loblolly pine이 가장 낮은 물성을 보였다고 보고하였다. Johns 등(1984)은 PMDI와 EMDI 접착제 사용량은 목질재료 전건중량의 3%, 6%, 폐쇄시간(closing-time) 45초, 120초, 목섬유 함수율 4%, 10%로 구분하여 19mm의 MDF를 제조한 결과, 함수율 10%, 접착제량 6%로 제조할 경우, 박리강도는 122psi, MOR은 5270psi, MOE는 550kpsi으로 나타났으며, 칫수변형은 상업용 제품 기준보다 우수한 결과를 보였다. 또한 폐쇄시간은 짧게 할수록 휨강도, 박리강도가 우수하게 나타났으며 PMDI와 EMDI의 차이는 없었다고 보고하였다.

접착제 사용량에 관하여 Galbraith 등(1984)은 이소시아네이트계 접착제에 의한 금속부착현상을 EMDI 접착제를 이용하여 해결할 수 있으며 접착제 사용량은 요소수지 접착제의 25%정도이고 짧은 열압시간에도 물성이 높게 나타났다고 보고하였다. Grozdits 등(1987)은 폴리우레탄과 PMDI 접착제를 분말형 페놀수지 접착제의 1.8~3.7% 범위에서 사용하여 비교한 결과, 폴리우레탄은 PMDI의 25%, 분말형 페놀수지 접착제의 45%정도 열압시간 감소효과를 얻었으며 열판과 부분적으로 이형되었으나 spring back현상을 보였다고 보고하였다.

매트함수율에 관한 연구에서 齊藤 등(1985)은 EMDI, PMDI, 페놀수지 접착제로 파티클보드를 제조한 결과, EMDI 접착제는 매트 함수율이 높을 경우 박리강도가 감소하였다. 일반 물성은 EMDI와 PMDI가 유사한 경향을 보였고 페놀수지 접착제보다는 물성이 우수하였다고 보고하였다. 齊藤 등(1988)은 EMDI 접착제를 이용하여 전건파티클에 수분을 첨가하여 함수율을 10%, 20%로 조정하여 파티클보드를 제조한 경우와 함수율 10%, 20%인 파티클로 파티클보드를 제조하여 박리강도를 측정·비교한 결과, 함수율이 높을

수록 강도는 감소하였다. 매트 함수율이 15%일 때 가장 우수한 물성을 보였으며 전건 파티클에 수분을 첨가하는 방법이 우수한 물성을 보였다고 보고하였다.

이소시아네이트계 접착제는 접착력과 치수안정성이 우수하여 외장용으로 이용되고 있다. Loew 등(1977)은 파티클보드를 제조하여 물성을 조사한 결과, 치수안정성이 우수하고 가공성, 강성이 우수하다는 보고를 하였다. Wilson(1980)은 이소시아네이트와 요소수지 접착제, 페놀수지 접착제의 물성을 비교한 결과, 휨강도와 박리강도는 모두 우수하게 나타났으나 치수안정성에서는 이소시아네이트가 다른 접착제보다 월등히 우수한 결과를 보였다고 한다. 元木 등(1984)은 페놀수지 접착제, 요소수지 접착제, 요소-멜라민수지 접착제, 이소시아네이트 접착제를 이용하여 플레이크보드를 제조하여 치수안정성을 조사한 결과, 페놀수지 접착제와 이소시아네이트 접착제는 요소수지 접착제와 요소-멜라민수지 접착제보다 치수안정성이 우수하게 나타났다고 하였다. Milota 등(1985)은 PMDI와 PEG의 당량비에 따라 접착제를 제조하여 물성을 조사한 바 PMDI와 PEG의 혼합비를 6 : 1 또는 12 : 1로 합성하여 이용할 경우, 박리강도 35%, 휨파괴계수 13.5%가 각각 개선되었으며 PEG의 분자량과 접착력은 비례하였고, 반응기가 3개인 폴리올을 이용할 경우는 휨파괴계수와 치수안정성이 더욱 높아졌다고 보고하였다. Fiore(1988)는 PMDI로 접착한 방향성웨이퍼보드와 페놀수지 접착제로 접착한 OSB, 웨이퍼보드, 합판을 비교 시험한 결과, PMDI가 페놀수지 접착제보다 내구성, 치수안정성 등이 우수하게 나타났다고 보고하였다. Vick 등(1998)은 자작나무와 douglas-fir를 이용하여 1액형 폴리우레탄 접착제와 레조시놀 접착제를 비교 조사한 결과, 상태와 준내수 접착력 측정시 목과율은 우레탄과 레조시놀이 유사하게 나타났으나 내수접착력에서는 우레탄이 레조시놀보다 낮게 나타났다고 보고하였다.

내후성에 대하여 Deepe(1977)는 파티클보드 제조용 이소시아네이트 접착제와 페놀수지 접착제, 아미노계 접착제를 각각 비교 조사하였다. 그 결과, 물성면에서는 아미노계 접착제보다 페놀수지 접착제와 이소시아네이트 접착제가 우수하게 나타났으며, 내후성은 이소시아네이트 접착제와 기존의 접착제를 혼합한 경우가 페놀수지 접착제를 단독으로 이용한 결과보다 우수하게 나타나 이소시아네이트를 이용하는 것이 목질판상재의 내후성을 증가시키는데 적절한 처리방안이라고 보고하였다. 元木 등(1985)은 페놀수지 접착제, 이소시아네이트 접착제와 요소-멜라민수지 접착제로 플레이크보드를 제조하여 내후성을 조사한 결과, 페놀수지 접착제와 요소-멜라민수지 접착제의 알카리화와 유리포름알데이드 등이 내후성에 영향을 미치긴 하나 이소시아네이트가 기존의 접착제보다 내후성이 우수하다고

보고하였다. 吉田(1986)는 수성고분자-이소시아네이트와 멜라민-페놀 접착제를 이용하여 합판을 제조한 후 내후성을 조사한 결과, 수성고분자-이소시아네이트 접착제는 멜라민-페놀 접착제보다 내후성이 우수하였다고 보고하였다. 이러한 연구를 통하여 포름알데히드계 접착제보다는 이소시아네이트계 접착제가 치수안정성이 높으며 내후성도 우수한 결과를 나타내고 있다.

이소시아네이트계 접착제의 경제성 분석에 있어 Zicherman(1975)은 목질판상재 제조에 우레탄 접착제 적용이 가능하게 된 원인은 페놀가격 상승으로 이소시아네이트를 고려하게 된 것이며, 이소시아네이트 접착제로 목질판상재를 제조할 경우 물성이 우수하여 그 가능성 크다고 보고하고 있다. Udvardy(1979)는 웨이퍼보드의 증층에 이소시아네이트 접착제를 이용할 경우, 물성은 페놀수지 접착제보다 1.5배 우수하며, 경화는 0.8배 빠르고 9.5mm 두께의 웨이퍼보드 제조비용을 약 9% 감소시켰다고 보고하였다. Adams(1980)는 EMDI로 파티클보드와 웨이퍼보드 제조 후 물성을 조사한 결과, 접착제 사용량 감소, 물성증가, 접착제 보존기간 연장 등의 장점을 가지고 있다고 보고하였다. Adams(1981)는 EMDI를 이용하여 구조용 웨이퍼보드를 제조할 경우, 페놀수지 접착제보다 도포량이 감소되며 가압시간이 감소된다고 보고하였다. Andrew(1988)는 페놀수지 접착제 분말과 액상 페놀수지 접착제, 이소시아네이트를 이용할 경우, 가압공정시간을 단축시킬 수 있으며 고함수율 원료이용이 가능하므로 웨이퍼보드와 OSB제조산업에서 적용할 수 있다고 발표하였다. Chelak 등(1991)은 기존의 접착제는 기술적, 환경적, 경제적인 이유와 화학적 성질, 열역학적 성질, 접착메카니즘 등의 원인으로 고함수율 목재의 이용에는 제한적이었다고 보고하였다. 그러나 이소시아네이트 접착제는 고함수율재를 이용할 경우 물리적, 화학적 결합력이 우수하고 저온에서 경화한다고 보고하고 함수율은 12%이상에서도 접착이 가능하며 접착제 사용량도 낮출 수 있다고 보고하였다.

이소시아네이트계 접착제가 가진 특성은 기존 접착제보다 내화성, 내후성 등 기능성을 부여하기가 용이하다(Rowell et al, 1984 ; 元木 등, 1984, 1985). 따라서 이소시아네이트에 대한 용도를 좀 더 세분화하고 효율적으로 이용하기 위하여 노력을 기울여 왔다. 山田(1996)는 폴리우레탄의 기술동향을 화학적 구조와 물성과의 관계, 접착제의 복합화로 구분하여 우레탄의 다양한 이용 가능성을 보고하였으며, 長谷川(1996)은 수성우레탄 접착제의 기술동향 보고서에서 수성우레탄의 공업적 제조방안 개발, 우레탄 접착제와 기타 접착제의 복합화에 따른 고기능화와 가교기술에 관한 연구가 주를 이루고 있다고 보고하였다. 이러한 보고서는 기존 접착제의 경제성과 이소시아네이트의 기능성을 복합화하여 각

각의 특성을 유지함으로써 접착제를 효율적으로 이용하고자 하는 것이라 판단된다.

접착제의 복합화 연구는 접착성능을 향상시키고 경제성을 고려하여 진행되고 있다. Leitheiser 등(1983)은 경제적 효율성을 높이기 위하여 이소시아네이트와 저가의 furfural을 원료로 접착제를 제조하는 것이 적절한 방법이라고 보고하였다. Pizzi 등(1992)은 이소시아네이트는 페놀수지 접착제, 요소수지 접착제보다 물과의 반응이 훨씬 빠르며 요소수지 접착제 또는 페놀수지 접착제를 이소시아네이트와 혼합하여 이용할 경우, 요소수지 접착제와 페놀수지 접착제의 $-CH_2OH$ 가 이소시아네이트기와 반응이 이루어져야 하며 반응이 이루어질 경우 강한 접착력을 보인다고 보고하였다. Pizzi 등(1993)은 외장용, 해양용 합판제조를 위한 접착제로 이소시아네이트와 포름알데히드계 접착제를 혼합하여 실험한 결과, 이소시아네이트와 페놀접착제를 혼합할 때 이용이 가능하다고 보고하였다.

이와 함께 천연자원을 원료로한 천연물 접착제는 이소시아네이트 접착제와 함께 사용하는 연구가 이루어지고 있다(Calve et al, 1988). 특히 Masato(1984)는 kraft lignin-formaldehyde와 이소시아네이트 접착제, 열대성 콩과 식물인 kino와 레조시놀 접착제, 대두와 예폭시 접착제를 외장용 접착제화 할 수 있는 혼합비를 연구한 바, kraft lignin-formaldehyde : MDI는 10 : 2, kino : 레조시놀 접착제는 10 : 7, 대두 : 예폭시 접착제는 10 : 1이라고 보고하였다. Dix 등(1989)은 천연고분자인 탄닌류, 단백질류, 전분류를 변성이소시아네이트와 혼용하여 파티클보드를 제조한 결과, 탄닌은 접착력이 증가하고 두께팽창율이 감소한다고 보고하였다. 그리고 글루틴(glutin), 옥수수 전분과 변성이소시아네이트로 접착제를 제조, 파티클보드에 적용한 결과 외장용으로 이용할 수 있다고 보고하였다. 또 탄닌류와 전분류는 합판의 내후성을 향상시킬 수 있으며 유화된 변성이소시아네이트를 이용하는 것이 더 우수한 접착력과 목과율을 보인다고 보고하였다. 이런 천연물 접착제는 환경문제에 대한 적극적인 대처방안으로 합성수지에서 천연수지로의 전환을 모색하고자한 시도로서 금후 발전이 기대된다.

그외 이소시아네이트를 베이스로한 목질재료의 개발에 관해서는, Ellis(1993)은 southern pine에 isophorone diisocyanate와 organophosphorus ester를 처리하여 열분해, 내용탈성, 흡습성, 내후성을 조사한 결과, 용탈성에서는 20%이하의 인이 용탈되었고 내후성은 미처리재보다 우수한 결과를 보였다고 보고하였다. Schneider(1995)는 이소시아네이트 접착제, 폴리비닐아세테이트 등을 이용하여 WPC(wood-polymer composite)를 제조하고 물성을 조사한 결과 전반적으로 높은 강도와 목과율을 보였다고 보고하였다. Song 등(1997)은 이소시아네이트 접착제로 목섬유와 페타이어고무 복합체를 제조하여 이할요인을 조사한 결과, 목

섬유의 접힘과 갈라짐 현상 등이 가장 큰 원인으로 나타났다고 보고하였다. 이러한 연구들에서 알 수 있는 것과 같이 이소시아네이트 화합물은 용도가 다양하며, 목재와 다른 물질을 복합체로 제조할 수 있는 다양한 기능을 보여주는 것이라 생각된다.

위에서 살펴 본 바와 같이 이소시아네이트 접착제의 화학적 측면, 이용·기술적 측면, 경제적 측면 등 다양한 연구가 수행되었다.

이와같이 이소시아네이트 접착제에 대한 다양한 연구가 수행되어 왔으며, 기존의 목재분야에 보편적으로 사용되어 왔던 접착제와는 많은 차이점과 우수성을 보였다. 그럼에도 불구하고 이소시아네이트 접착제는 이소시아네이트와 폴리올의 높은 가격 문제 등으로 인해 목재분야에 대한 적용이 어려운 실정이다.

이에 본 연구에서는 식용유에서 분리될 수 있는 물질, 즉 글리세롤과 과 지방산을 이용하여 폴리올의 대체 물질로 이용하여 목재 접착제로의 그 적용 가능성을 알아보고자 하였다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 폐식용유의 분리기술과 화학적 변형 및 MDI와의 반응성 연구

이소시아네이트계 접착제로서 폴리우레탄 접착제는 MDI(Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate)의 -NCO기와 폴리올의 -OH가 반응하여 우레탄결합을 이루므로써 만들어지는 접착제로 고기능성 접착제라 할 수 있으며, 함수율이 높은 습윤 목재의 접착과 목재와 이종재료와의 접착에 있어서 우수한 접착 성능을 발휘하여 미국, 유럽 등 선진국에서 구조용 목질판상재 제조에 그 이용도가 점차 증가되고 있으며 최근 포름알데히드 방출문제와 관련하여 주목을 받고 있다(Galbrath, 1985 ; Wood, 1987 ; 강, 2001).

그러나, 높은 가격으로 인해 다양한 용도의 목재접착에 사용하기에는 그 한계가 있어 특정 용도에만 일부 사용되고 있다. 현재 유통되고 있는 이소시아네이트계 접착제의 원료 가격은 폴리올 3,200원/kg, MDI 1,600원/kg 으로 폴리올의 가격이 MDI의 가격보다 큰 부분을 차지하고 있다(강, 2001).

이러한 고가의 폴리올을 대체할 수 있는 방법 중 하나로 천연유기화합물인 식물성 기름(botanical sources), 즉 폐식용유를 사용하는 것이다(Dunn, 1995). 폐식용유를 분리·정제하여 가수분해 처리한 후 글리세롤과 지방산을 분리할 수 있다. 분리된 글리세롤은 폴리올과 성분이 유사하여 폴리올을 대체할 수 있으며, 지방산은 MDI의 특성상 반응성이 우수하여 경화촉매로서 이용이 가능하다고 판단된다.

이에 본 연구는 식용유에서 분리될 수 있는 글리세롤과 지방산을 이용하여 MDI와 반응시켜 목재용 접착제로서의 그 가능성을 알아보고자 하였다. 먼저 폐식용유를 분리·정제하고 이를 분해하여 글리세롤과 지방산으로 분리하는 적정 방법을 알아보고 이를 MDI와 글리세롤, 지방산의 각 당량비에 따라 접착제를 제조, FT-IR (Fourier Transform Infrared)과 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 각 반응에 따른 구조분석을 실시하고 그에 따른 접착물성 변화를 조사하여 적정비율을 구명하고자 하였다.

제 1 항. 재료 및 방법

1. 공시재료

가. 원료수지

접착제 원료로 PMDI(polymeric MDI(Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate))와 라면 생산 후 발생하는 폐식용유를 사용하였다. PMDI와 폐식용유의 화학구조는 아래 그림에 나타난 바와 같다.

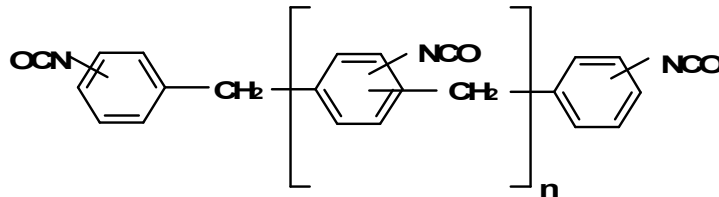
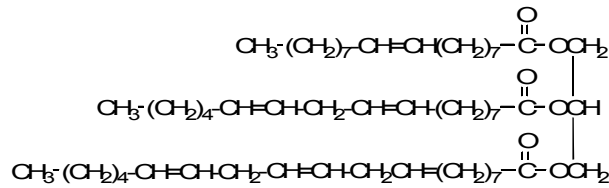


그림 1. PMDI의 분자구조.



Soy Bean Oil

그림 2. 식물성 기름의 분자구조.

이와 함께 폐식용유와 반응성을 비교하기 위하여 폴리올을 사용하였다. 폴리올의 화학 구조는 아래 그림과 같으며 PMDI와 폴리올의 물성은 표에 나타난 바와 같다.

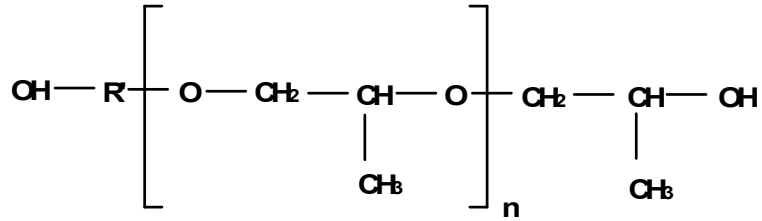


그림 3. 폴리올의 분자구조.

표 2. PMDI와 폴리올의 특성.

구분	PMDI	폴리올
색상	갈색	투명
분자량	300~400	3,000
점도(mPa · s, 23℃)	192	333
비중	1.23(25℃)	1.005(20℃)
당량무게	133.3	1602.9
반응기	2.625	2
-NCO 함량(%)	35	-
염기가(%)	-	35
산가(mgKOH/g)	-	0.03이하

나. 폐식용유의 분리, 정제 및 가수분해

폐기된 식용유를 분리 및 정제를 하기 위하여 셀라이트를 이용하였다. 그리고 가수분해를 위해 NaOH와 HCl을 사용하였다.

다. 촉매

기존의 반응촉매 및 가교제 아민을 주로 이용하고 있다. 이에 본 연구에서는 지방산, 글리세롤, PMDI의 반응시 Diamine, Triamine을 이용하여 그 변화를 알아보하고자 한다.

라. FT-IR (Fourier Transform Infrared) 측정용 Sample 제조

KBr 펠렛을 이용하여 IR 스펙트럼을 조사하였으며, 이를 위하여 KBr 0.75g을 압력 60kgf/cm²으로 8분 동안 가압하여 펠렛을 제조하였다.

마. DSC

접착제의 경화온도를 측정하기 위하여 DSC를 이용하였다. DSC는 TA instrument DSC 2000을 이용하였다.

바. 단판

PMDI와 폴리올의 반응성을 접착력으로 알아보하고자 하였다. 이를 위하여 접착시험용 합판 제조에 사용한 단판은 뿔란티(Dipterocarceae, 비중 : 0.5~0.8)로 단판 두께는 표리판 1mm, 심판 2mm였으며 합판 제조시험에 용이하도록 200×200mm로 제단하였다. 단판의 함수율은 105℃ 항온건조기에서 24시간 건조한 결과, 표리판 6.27%, 중판 5.10%였다.

2. 실험방법

가. 폐식용유의 분리 및 정제

폐식용유는 열을 받아 화학적 구조의 변형이 생기거나 혹은 가수분해 반응이 일어날 수 있기 때문에 먼저 폐식용유의 정확한 화학적 구조의 분석을 통하여 규명하고 이에 따라 전처리를 실시하였다. 전처리는 폐식용유의 오염물질(음식물 찌꺼기)을 침전시킨 후 미세한 필터를 이용하였다. 그리고 산화된 부분은 활성탄 필터를 이용, 제거하였으며 분리방법은 셀라이트를 이용하였다.

나. 접착제 제조

접착제 제조는 지방산, 글리세롤과 PMDI의 당량을 기준으로 하였으며 두 가지 방법으로 제조하였다. 첫 번째 방법은 지방산과 글리세롤의 양을 고정시키고 PMDI를 변화시키는 방법, 두 번째 방법은 PMDI를 고정시키고 지방산과 글리세롤을 변화시키는 방법으로 각각 혼합한 후 자석식 교반기로 3~5분간 교반하여 접착제를 제조하였다. 같은 방법으로 지방산과 PMDI를 각각 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 비율로 혼합하여 접착제를 각각 제조한 후 지방산과 PMDI의 반응성을 알아보았다.

이소시아네이트기 함량 35%는 폴리올을 첨가하지 않은 순수한 PMDI로 자체의 이용 가능성을 알아보려고 하였다.

반응기 상에서 산출된 폴리올량을 정량하여 50℃에서 200rpm으로 교반하였다. 이소시아네이트는 정량한 후 교반중인 폴리올상에 적하하였다. 적하시 일정 온도와 교반속도를 유지하였으며 60분간 교반을 실시하였다. 완전 혼합 후 온도 70℃, 교반속도 200rpm으로 240분간 반응시켰다.

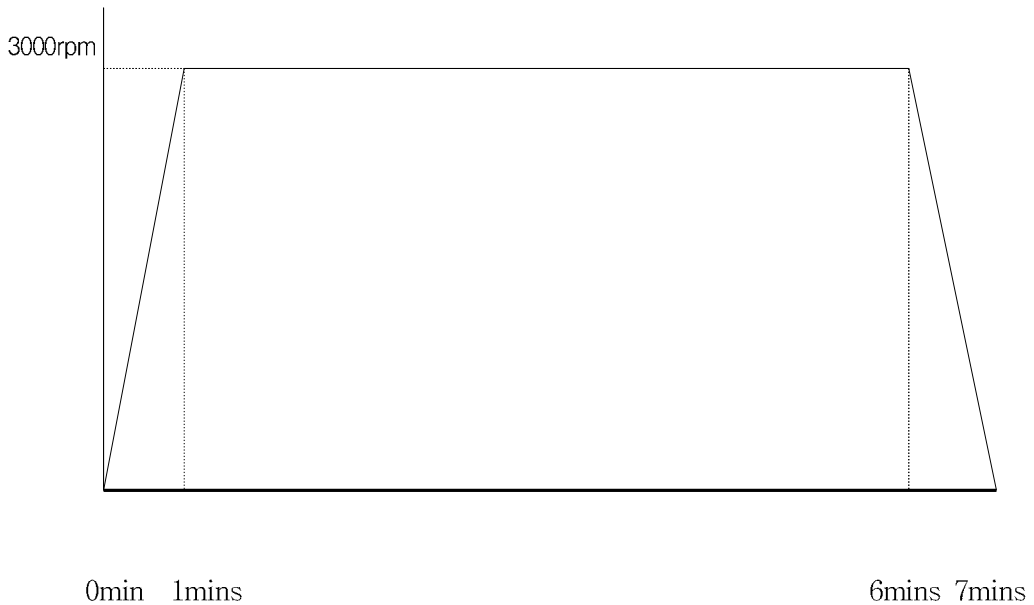


그림 4. 접착제 제조과정.

다. FT-IR(Fourier Transform Infrared) 분석

각각 제조된 접착제를 제조된 KBr 펠릿에 도포한 후 FT-IR을 이용하여 그 반응성을 조

사하였다.

FT-IR의 측정조건은 Spectral Range $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 로 하였으며, Resolution 4cm^{-1} , Gain 1x로 세팅하여 조사하였다.

라. DSC

각 접착제의 조건에 따라 경화온도를 DSC를 이용하여 측정하고 적정 접착온도를 알아보고자 하였다. 접착제의 조건은 FT-IR 및 접착성능 시험결과에 따라 적정 혼합비율을 기준으로 실시하였다.

마. 촉매에 의한 반응성

촉매 및 가교제로써 아민을 이용하여 반응성을 조사하였다. 반응성은 PMDI와 글리세롤/지방산을 각 당량별로 혼합한 후 접착제의 무게에 3%, 6%, 9%를 각각 첨가하여 반응성을 조사하였다.

바. PMDI와 폴리올의 반응성

1) 접착시험용 합판 제조

본 실험에서는 접착제 도포량을 $100\text{g}/\text{m}^2$ (편면도포)로 하고 롤러를 사용하여 도포하였다. 열압조건은 온도 150°C , 압력 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$, 시간 30초/mm로 하여 제조하였다. 제조된 접착 시험용 합판은 KS F 3101의 규정에 따라 상태, 준내수, 내수접착력을 통하여 접착조건을 알아보았다.

열압은 임업연구원 목재가공과의 수동유압식 냉·열압기(Carver, Model 2731, 2단식, 미국제, ram $\Phi 5.69\text{cm}$)를 이용하였다.

대조구로서 요소-멜라민 접착제는 요소수지(F/U몰비 1.4)와 멜라민수지(F/M몰비 2.8)를 1 : 1 비율로 혼합한 후, 증량제와 경화제를 첨가하였다. 그 비율은 접착제 : 증량제 : 경화제를 100 : 33 : 10으로 하여 제호공정을 거쳤으며, 이때 경화제는 10% NH_4Cl 을 사용하였다. 도포량은 $150\text{g}/\text{m}^2$ 였으며, 도포방법은 롤러를 사용하였다. 열압조건은 열압온도 150°C , 열압시간 1min/mm을 기준으로 접착시험용 합판을 제조하였다.

표 4. 합판 제조조건.

Size(L×W : mm)	200×200
Veneer Moisture Content(%)	Core : Av. 6.11 Face, Back : Av. 6.69
Resin Type(rate)	PMDI : Polyol
Resin Solid Content(%)	≒ 100
Weight of Resin(g)	100g/m ²
Hot Pressing Condition	
Temperature(℃)	150
Pressure(kgf/cm ²)	10
Time(sec/mm)	30

2) 접착성 조사

접착력은 KS F 3101에 의거하여 접착시험편으로부터 75×25mm²의 크기로 절단하여 접착력 시험편 B형으로 제조하였다. 준비된 시험편으로 상태시험, 준내수시험, 내수시험으로 구분하여 측정하였다.

상태시험은 상온상태에서 접착력을 측정하였고, 내수시험은 시험편을 60±3℃의 온수에 3시간을 담근 후 상온의 물속에서 식히고 젖은 채로 접착력을 조사하였다. 반복끓임시험은 시험편을 끓는 물에서 4시간 삶은 후 60±3℃의 건조기에서 20시간 건조하고 다시 끓는 물에서 4시간 삶은 후 상온의 물속에서 식히고 젖은 채로 접착력을 조사하였다. 접착력 시험은 만능재료시험기(영국 HOUNSFIELD H 50K-S)를 이용하였으며 인장 속도는 2mm/min로 측정하였다. 접착력은 다음 식으로 산출하였다.

$$Tensile - shear\ strength(kgf/cm^2) = \frac{P_s}{L \times W}$$

P_s : 최대 하중(kgf)

L : 접착 단면의 길이(cm)

W : 시험편의 폭(cm)

제 2 항 실험결과

1. 폐식용유의 분리정제

현재 식용류 (triglyceride oil)은 상업적으로 PVC의 가소제로, 또한 다른 에폭시 모노머와 함께 열경화시 반응형 diluent로 사용되고 있으며, 상업용 에폭시수지의 toughening소재로 이용되고 있다. 그러나 폐식용유에 관한 연구는 전혀 이루어지지 않아 폐식용유에 관한 화학적 정보가 가장 중요하다고 판단된다. 그 이유는 특히 식용유는 사용할 때 열을 받아 화학적 구조의 변형이 생기거나 혹은 가수분해 반응이 일어날 수 있기 때문에 먼저 폐식용유의 정확한 화학적 구조의 분석을 통하여 규명하고 이에 따라 전처리를 한다. 일반적으로 라면에 사용되는 식용류는 분무식 공정으로 이루어지기 때문에 셀라이트를 이용하여 처리가능하며, 오염물질(음식물 찌꺼기)이 들어있는 식용류는 최대한 침전시킨 후 미세한 필터를 이용하여 순수액체를 얻는다. 산화된 부분은 활성탄 필터를 이용하여 제거할 수 있으며, 분리방법은 셀라이트를 통과하여 이물질 제거하여 95%이상의 수율을 얻을 수 있다.

2. 폐식용유의 가수분해

전처리된 폐 식용류를 가수분해하여 화학적으로 변성이 용이한 카르복시산과 트라이올(글리세롤)을 얻으므로써 반응성이 우수한 소재로 이용하는데 그 목적이 있으며 실험은 아래의 방법으로 실시하였다.(그림 1)

폐 식용류에 3.5 N의 NaOH와 물을 넣어 서서히 교반을 하면서 온도를 약 70도로 유지하여 10시간 반응시키며 반응은 TLC(박막액체크로마토그래피)를 이용하여 모니터링하여 반응한다. 반응이 끝난 후 정치시킨 후 두 층을 분리한다. 분리된 물 층을 용매(ethylacetate)로 추출하여 불포화 지방산을 얻는다. 얻어진 불포화 지방산에 섞여있는 글리세롤은 약산(HCl)에서 세척하여 없앤 후 용매를 증류하여 순수한 불포화 지방산 90%의 수율을 얻을 수 있다.

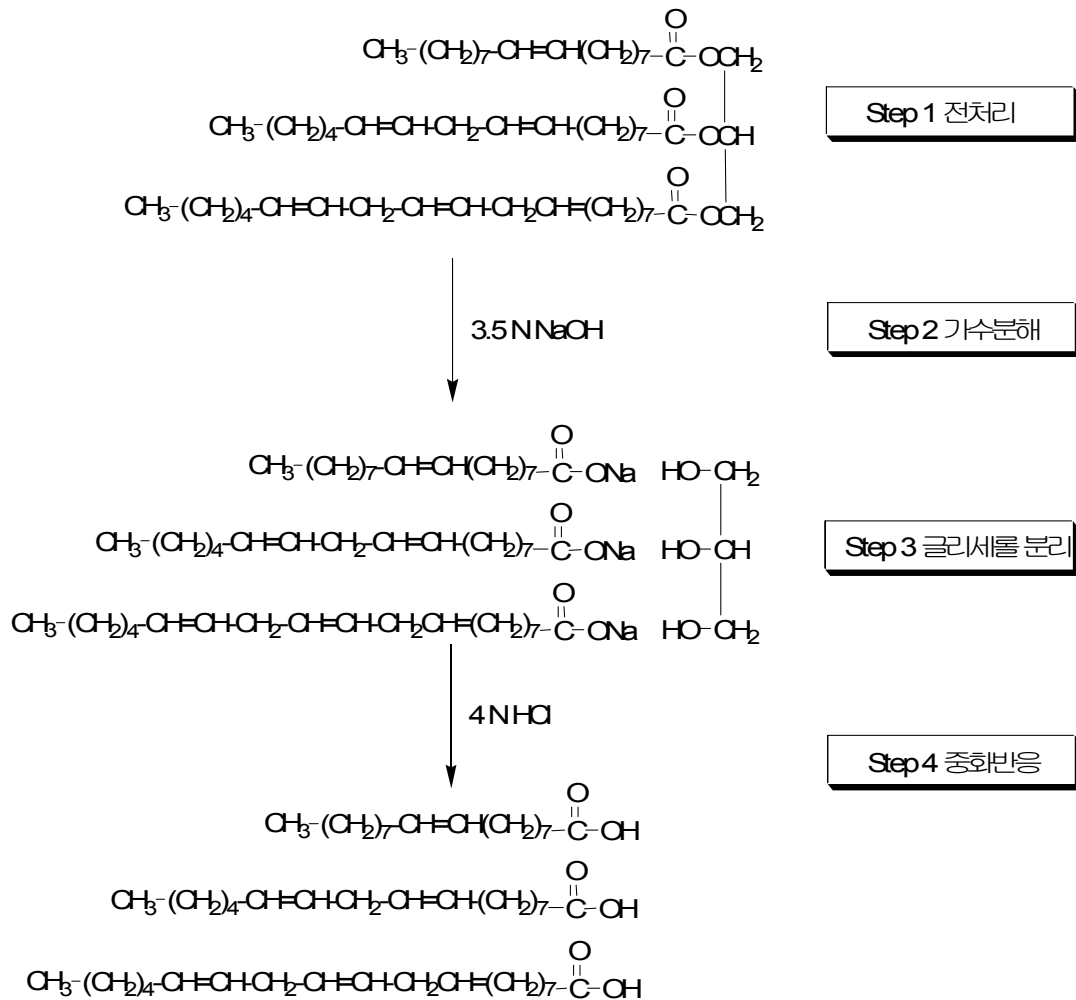


그림 5. 폐식용유의 전처리 및 가수분해.

3. 폐식용유의 화학적 변형

가수분해하여 얻어진 글리세롤과 카르복시산을 반응성이 우수한 MDI (diphenylmethane-4,4'-diisocyanate)와 각각 반응할 수 있으며 이는 아래 그림 2에서 보는바와 같이 세 가지 형태의 화학적 구조를 이룬다. 카르복시산은 MDI와 반응하여 아마이드구조

를 이루며, 글리세롤은 MDI와 반응하여 우레탄 구조를 이룬다. 또한 글리세롤 한 분자에 아마이드와 우레탄이 같이 붙을 수도 있다. 일반적으로 카르복시산과 MDI와의 반응 중에는 불안정한 polymeric anhydride가 형성된 다음 이산화탄소가 발생되면서 아마이드가 형성된다. 이러한 아마이드 구조는 단백질의 펩타이드 결합과 유사한 구조로써 목재의 셀룰로오스와 수소 결합을 할 수 있어 결합력을 증진시키는 역할을 한다. 또한 폴리 우레탄과도 상용성이 좋아 두 고분자의 계면간 상 간 혼용성이 좋아 상 분리가 일어나지 않는 장점을 지니고 있다.

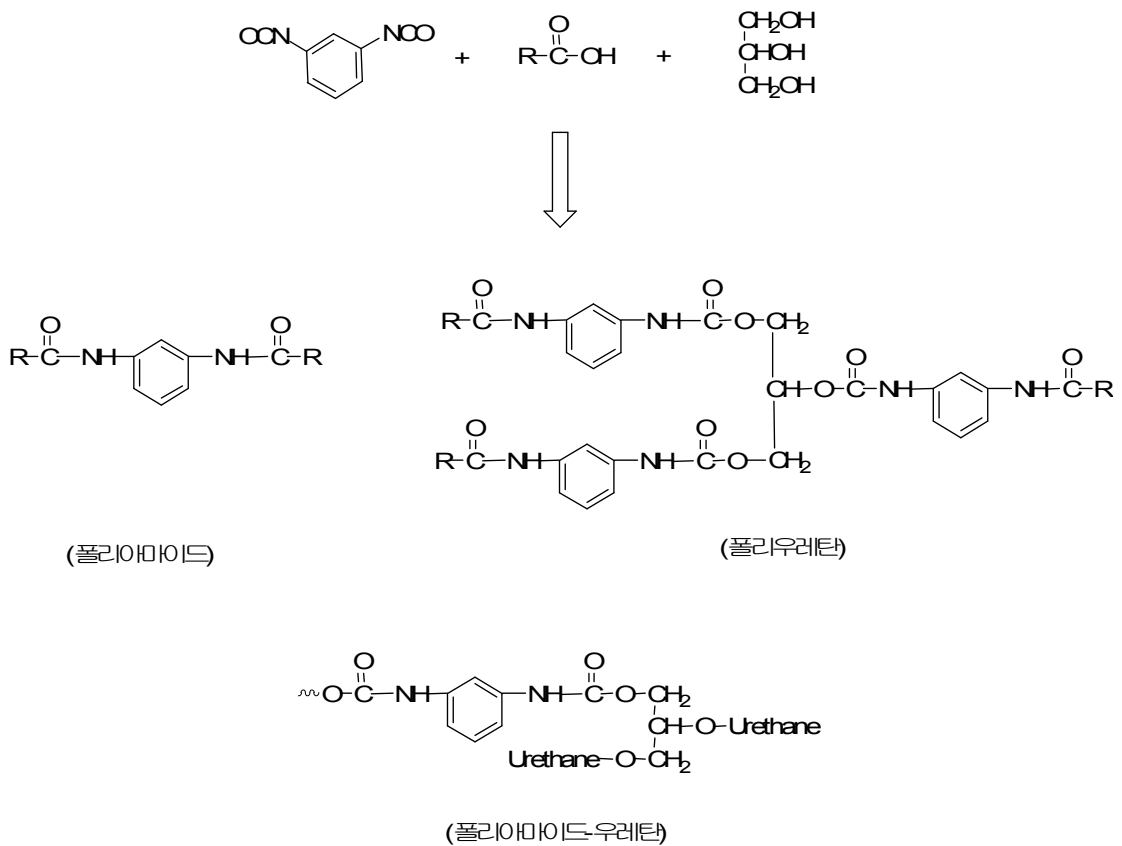


그림 6. 접착제의 화학구조.

4. MDI와의 기초연구

폐식용유로 부터 얻어진 지방산과 글리세롤을 MDI와의 반응성을 알기 위하여 몰비율로 아래와 같이 변화시켰으며 또한 지방산과 글리세롤 중 어느 작용기가 MDI와 반응성이 우수한가를 측정하기 위하여 DSC (시차주사 열량법) 과 FT-IR (실시간 적외선 분광법)을 이용하여 기초연구를 수행하였다.

표 5. PMDI의 당량변화.

지방산	글리세롤	PMDI
1	1	0
1	1	1
1	1	2
1	1	3
1	1	4
1	1	5
1	1	6

표 6. 지방산/글리세롤의 당량변화.

지방산	글리세롤	PMDI
4	0	4
3	1/3	4
2	2/3	4
1	3/3	4
0	4/3	4

가. FT-IR(Fourier Transform Infrared)의 기초연구

본 연구는 반응속도 및 반응정도를 알 수 있는 실험으로 반응하는 작용기를 분석함으로써 시간에 따른 반응정도를 측정하여 반응 속도론에 대한 정보를 얻을 수 있으며, 또한 미 반응 반응물을 측정하여 반응조건을 개선할 수 있는 자료로 이용된다.

1) 각 접착제 원료의 IR스펙트럼 조사

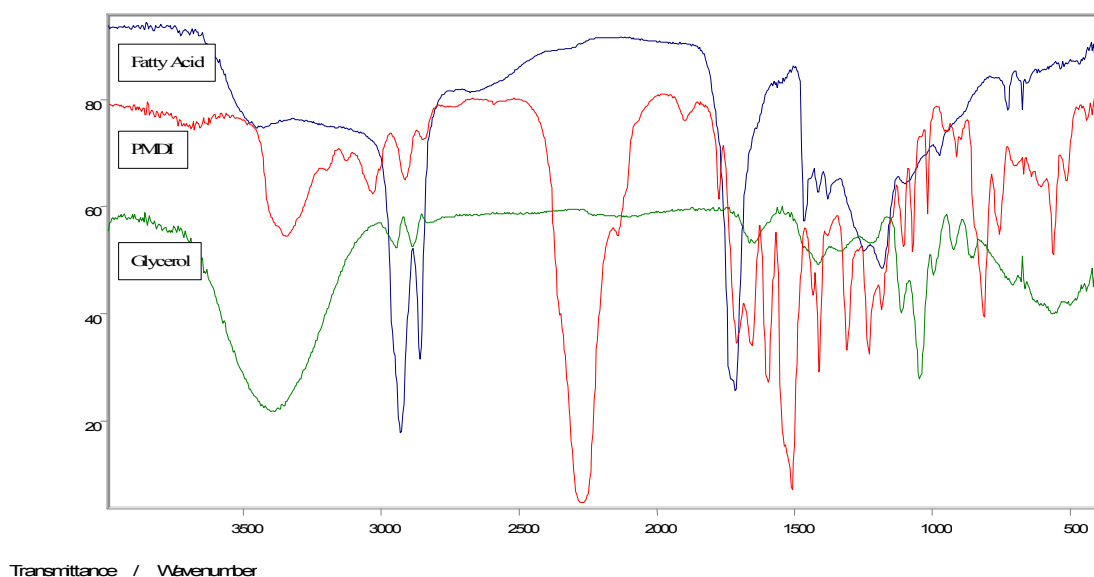


그림 7. PMDI, 지방산 및 글리세롤의 FT-IR.

PMDI는 $-N=C=O$ 피크가 2270cm^{-1} 에서 나타났으며, 지방산은 $C=O$, $1720\sim 1700\text{cm}^{-1}$; $O-H$, 3400cm^{-1} ; $CH(\text{sp}^3\text{혼성})$, $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 에서 진동흡수피크가 나타났으며, 글리세롤은 $O-H$ 진동피크가 $3500\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 에서 폭넓게 나타났다.

Bailey 등(1981)은 IR 스펙트럼으로 우레탄 폼의 이소시아네이트기를 조사한 결과 2270cm^{-1} 에서 이소시아네이트기가 나타남을 보고하였다.

2) 지방산/PMDI 당량비에 따른 IR스펙트럼 조사

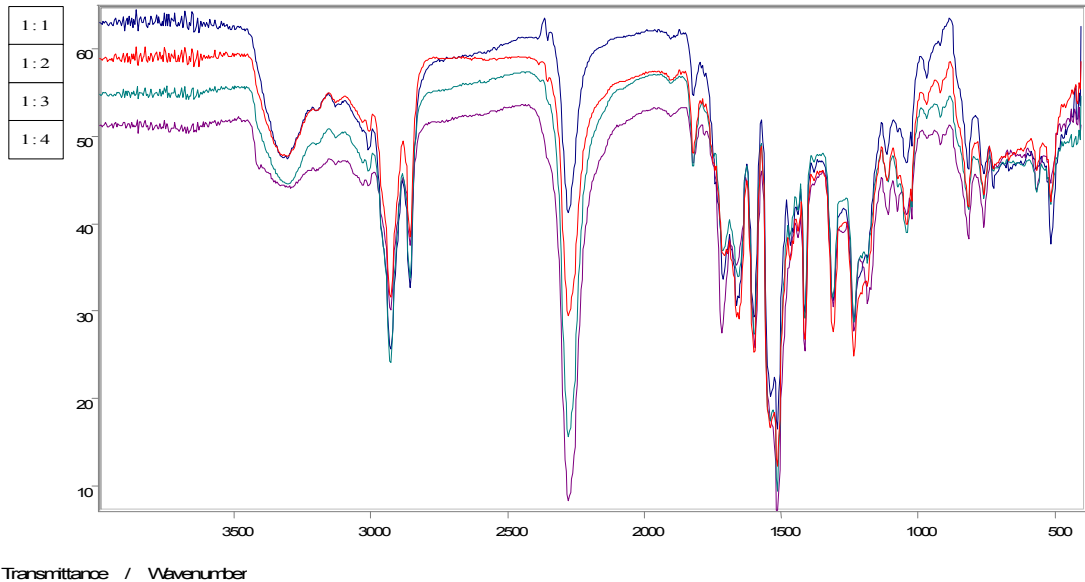


그림 8. 지방산/PMDI의 혼합비에 따른 FT-IR 분석.

지방산/PMDI 당량비에 따른 IR스펙트럼 조사한 결과, 이소시아네이트 양이 증가함에 따라 -NCO 피크의 투과율 또한 같은 비율로 점차 증가하였으며 1515~1570cm⁻¹에서 아마이드의 흡수대가 나타났다. 이는 지방산의 카르복시산기가 이소시아네이트기와 반응하여 아마이드기를 형성하여 나타난 것이라 판단된다.

따라서 지방산과 PMDI가 반응할 경우, 아마이드기를 형성하므로써 목재내의 수산기와 수소결합이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 이와 함께 알로파네이트결합과 뷰렛결합에 따른 흡수대는 강하게 나타나지 않는 것으로 보아 화학당량비로 볼 때, -OH수가 적어 우레탄 반응이 크게 일어나지 않았다고 판단된다.

3) 지방산/글리세롤/PMDI 당량비에 따른 IR스펙트럼 조사

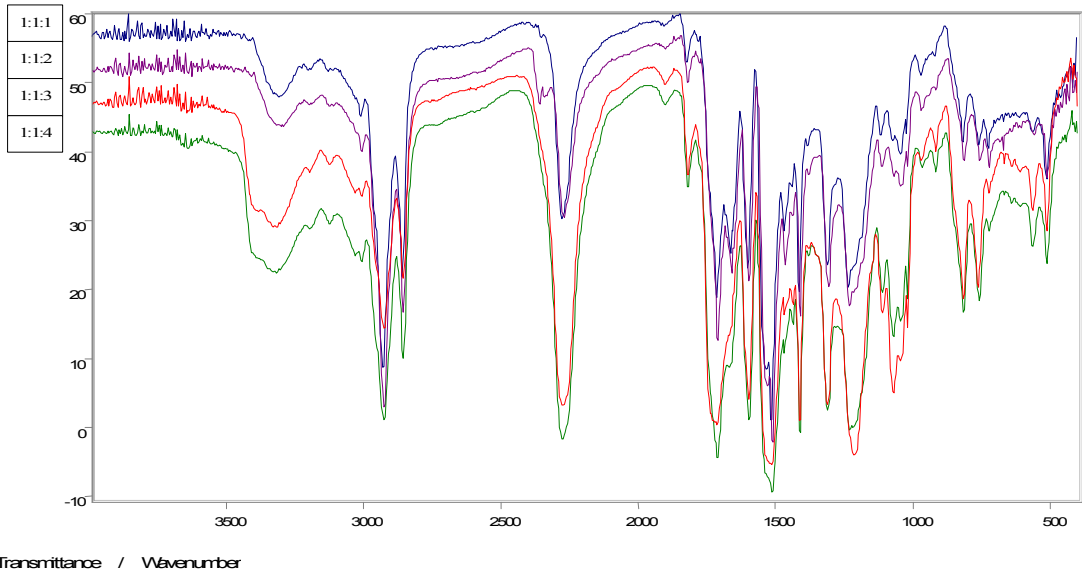


그림 9. 지방산/글리세롤/PMDI의 당량비별 혼합에 따른 FT-IR 분석.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 대체적으로 지방산/글리세롤/PMDI의 각 당량비율에 따라 -NCO 흡수대의 투과율이 다르게 나타났으며, 특히 PMDI의 양의 증가에 따라 2270cm^{-1} (-NCO 피크 흡수대)에서 피크의 세기가 증가하였으나 3,2와 달리 글리세롤이 존재할 경우 -NCO 피크의 세기는 비례적으로 증가하지는 않는 것을 볼 수 있었다. 이와 함께 각 당량비에 따른 접착제의 -NCO 흡수대의 투과율 감소량과 -C=O, -N-C- 흡수대의 투과율을 비교하였을 때, 1 : 1 : 2에서 가장 반응성이 우수하였다.

이는 지방산과 글리세롤, PMDI의 당량비로 분석하여 보면, 각 당량은 글리세롤은 -OH가 3개, 지방산은 -OH가 1개가 있어 총 -OH가 4개이며, PMDI에는 -NCO가 2개이다. 따라서 당량비가 1 : 1 : 2의 경우 반응은 반응기의 비율이 1 : 3 : 4로 4개의 -OH 모두가 4개의 -NCO 모두와 반응하기 때문에 가장 좋은 반응성을 나타내는 것이라 판단된다.

Bailey 등(1981)은 우레탄 폼으로 IR 스펙트럼을 조사한 결과 우레탄반응은 1730cm^{-1} , 알로파네이트결합 1710cm^{-1} , 뷰렛결합 $1680\sim 1660\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수대가 나타난다고 보고하였다.

이에 본 실험결과에서도 이소시아네이트기와 수산기의 반응에 의한 알로파네이트결합에 따른 흡수대(1710cm^{-1})와 뷰렛결합에 따른 흡수대($1660\sim 1680\text{cm}^{-1}$)가 나타났으며 -NCO 피크를 제외한 나머지 부분에서의 흡수진동피크의 세기는 대부분 유사하게 나타났다.

나. DSC의 기초연구

1) PMDI와 글리세롤, 지방산 간의 열경화 반응성

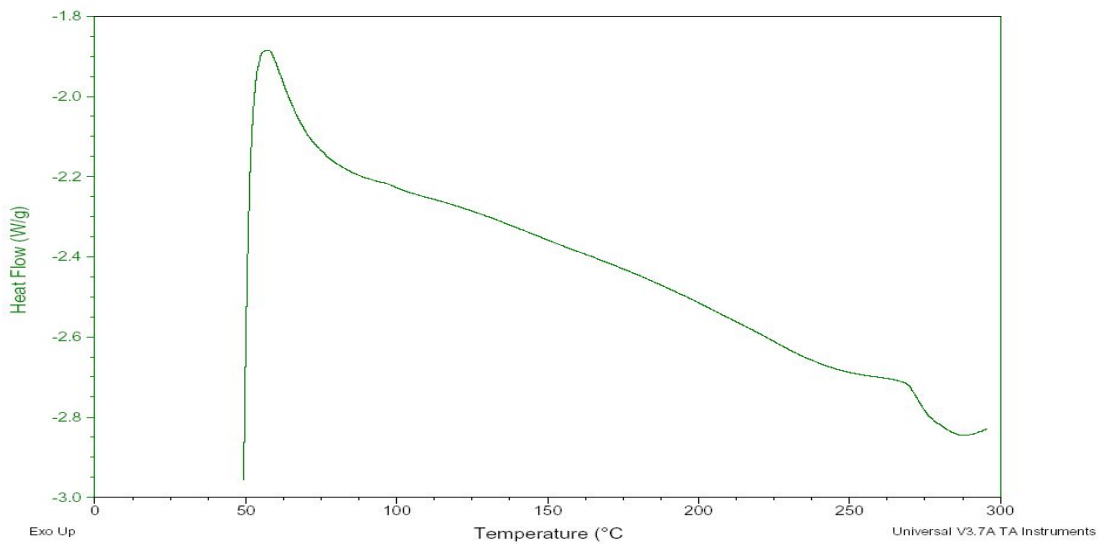


그림 10. PMDI의 DSC 분석.

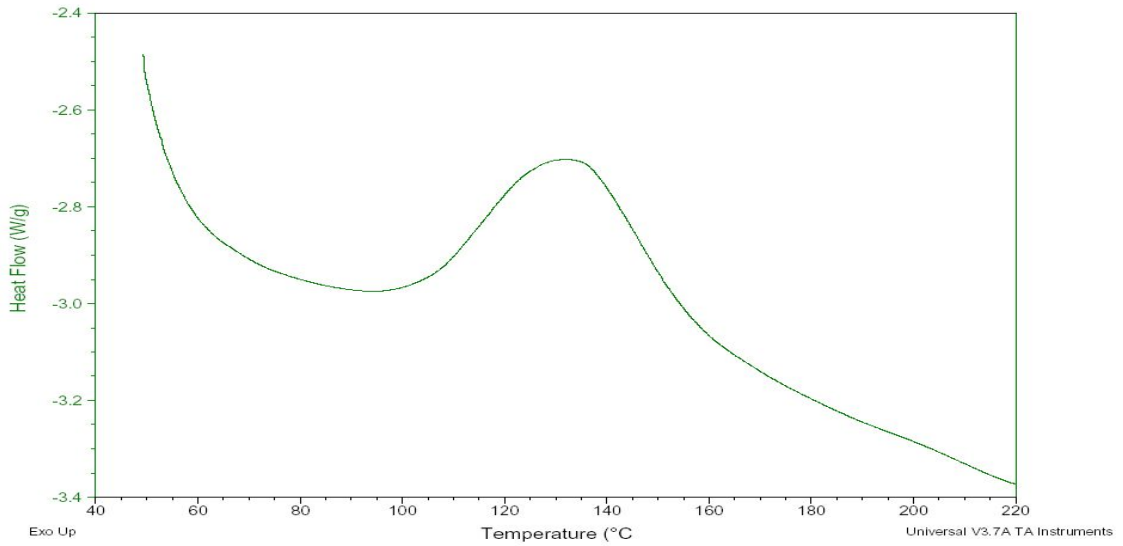


그림 11. 글리세롤/PMDI(혼합비 1/4) 혼합에 의한 열분석.

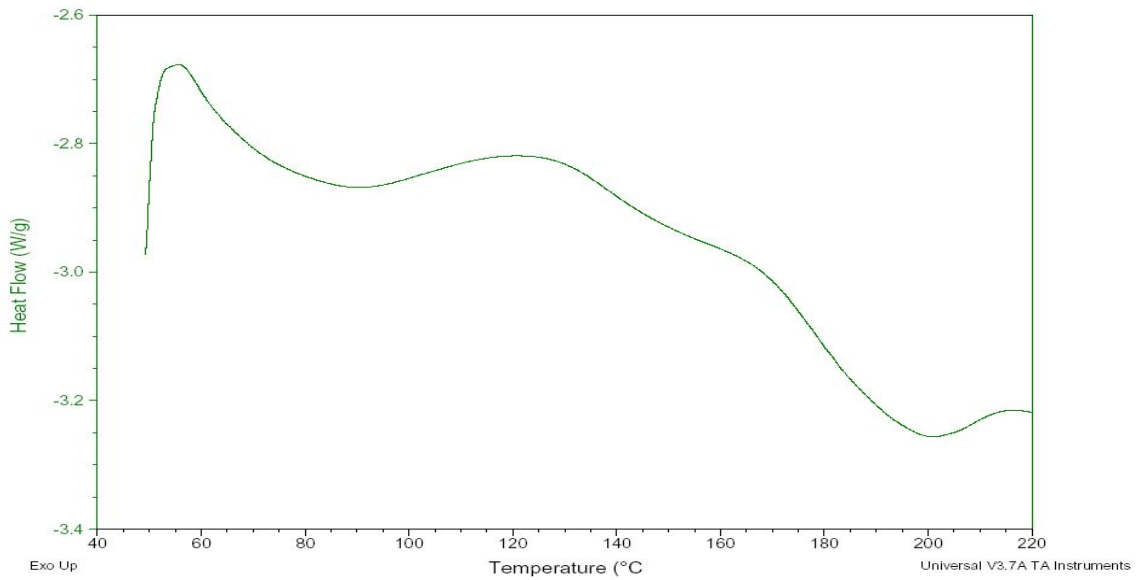


그림 12. 지방산/PMDI(혼합비 1/4)의 혼합에 따른 열분석.

PMDI를 이용하여 열분석을 실시한 결과, 그림 9에 나타난 바와 같이 270℃에서 경화반응을 보였다. 그리고 앞서 실행한 FT-IR의 결과를 바탕으로 글리세롤과 PMDI를 각각 1 : 4 당량으로 혼합하여 반응 시켰을 경우 그림 10에 나타난 바와 같이 135℃에서 발열현상이 나타났다. 이는 글리세롤이 가지고 있는 -OH기와 PMDI의 -NCO기가 반응할 경우, 경화반응이 PMDI보다 빨라지는 현상을 보였다. 이는 -OH기와 -NCO의 반응에 의하여 우레탄결합 과정에서 나타난 결과로 -NCO가 -OH에 의하여 경화되므로써 경화온도가 낮아지는 현상이라 판단된다.

그림 11은 지방산과 PMDI를 각각 1 : 4 당량으로 혼합하여 DSC로 측정한 결과 이다. 그림에 나타난 바와 같이 그림 9와 10과는 다르게 발열피크가 125℃ 부근에서 나타나 경화온도가 더 낮아지는 경향을 보였다. 이는 지방산이 PMDI의 경화반응을 촉진 시켜주는 역할을 하는 것으로 판단된다. 이는 지방산이 가지고 있는 산, 특히 카르복시산에 의한 영향이라 판단된다.

따라서 폐식용유에서 얻을 수 있는 글리세롤은 PMDI와 반응하여 고분자화 시키므로써 접착제의 물성을 증가시킬 수 있으며, 또 지방산은 글리세롤과 PMDI간의 반응 촉매로서 그 가능성을 보여주는 것이라 판단된다.

2) Fatty acid/Glycerol/PMDI의 혼합비별 반응성

그림 12와 13은 지방산, 글리세롤, PMDI를 당량비로 각각 1 : 1 : 2, 1 : 1 : 4로 혼합하여 열분석을 실시한 결과이다. 각 혼합비별로 각각의 경화온도는 73℃ 부근에서 나타났으며 열량도 유사하게 나타났다. 그러나 1 : 1 : 2는 172℃에서 2차 경화가 나타났으며 열량은 4.97J/g로 나타났으며 1 : 1 : 4에서는 167℃에서 2차 경화가 나타났고 열량은 11.89J/g이었다. 이와 같은 현상은 1차 경화반응에서 반응이 일어난 후 미반응된 -NCO기의 반응이 2차 경화반응으로 나타난 것이라 생각되며 1 : 1 : 4에서 열량이 높은 것으로 보아 1 : 1 : 4가 PMDI의 양이 많아 일어난 현상이라 판단된다.

이와 함께 2차 반응에서는 PMDI의 양이 많을수록 경화온도가 빨라지는 현상을 보였으며 이는 목재 접착제로 이용할 경우 목재가 가지고 있는 수분 또는 셀룰로오즈의 -OH기와 충분히 반응 할 수 있는 역할을 하리라 판단된다.

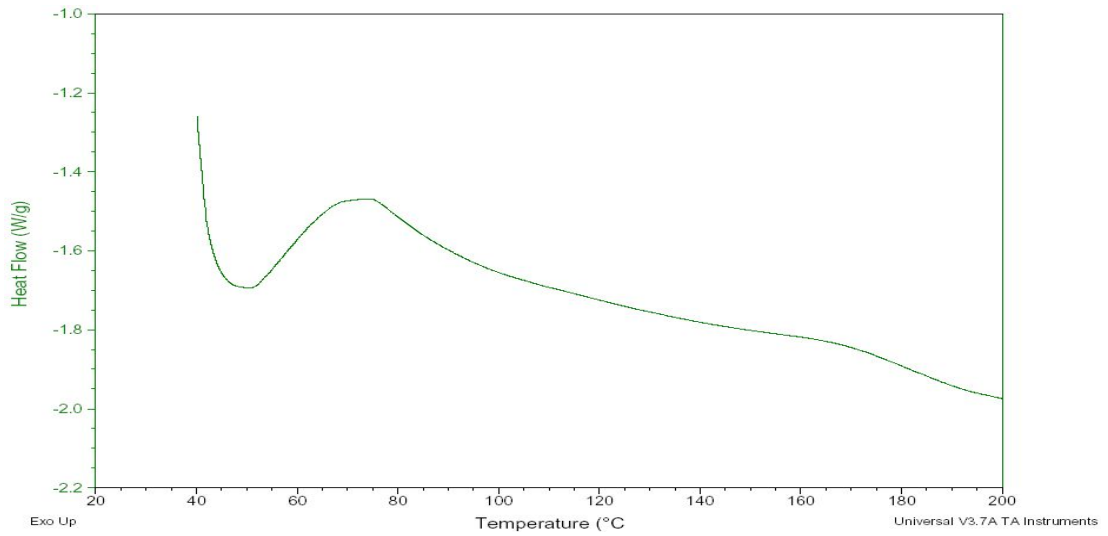


그림 13. 지방산/글리세롤/PMDI(혼합비 1/1/2)의 혼합에 따른 열분석.

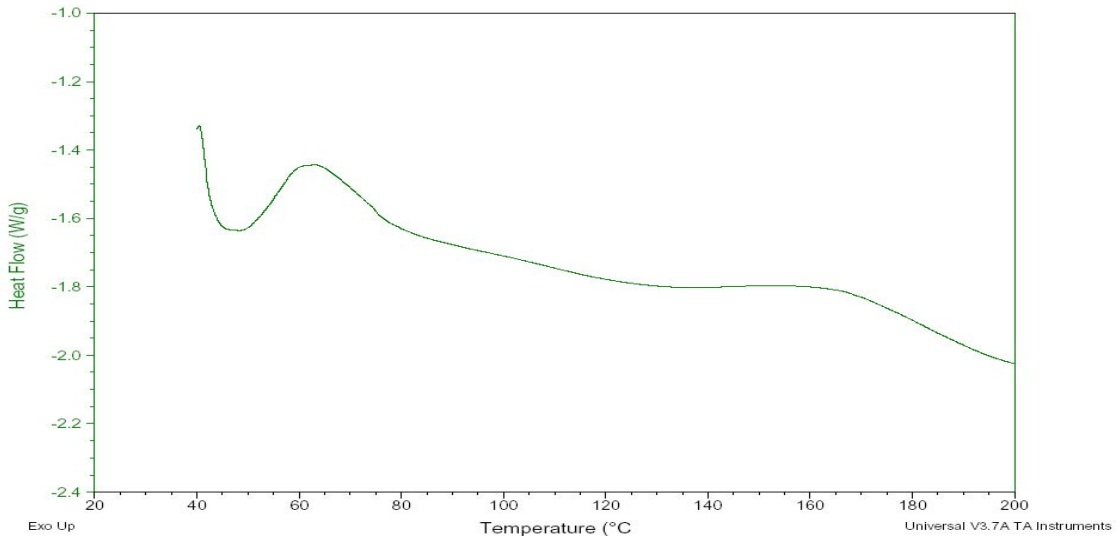


그림 14. 지방산/글리세롤/PMDI(혼합비 1/1/4)의 혼합에 따른 열분석.

앞선 실험의 결과를 통하여 MDI 4몰에 대하여 지방산과 글리세롤 1몰씩이 들어갈 때 최적의 조건임을 알 수 있다. 이는 최적 이론치 당량비로 지방산 : 글리세롤 : MDI = 1 : 1 : 4의 비율에 비하여 MDI가 정량의 2배로 들어갔을 때 최적의 상태를 보이고 있다. 이 결과는 두 가지 측면으로 예상할 수 있으며, 첫째 과량의 MDI는 목재가 지니고 있는 셀룰로오스의 OH기와 반응하여 접착력을 높인다고 볼 수 있으며, 둘째 반응시 배출되는 물 또는 목재가 함유하고 있는 수분과 반응하기 때문에 과량의 MDI가 필요할 수 있다.

5. 촉매, 첨가제와의 반응 최적 조건

가. 카르복시산의 반응

실험결과를 분석한 결과, 제 2 실험결과에서 볼 때 자체 촉매활성 반응임이 나타났다. 카르복시산이 산 촉매로 작용하기 때문에 다른 촉매가 필요하지 않는 장점을 지니고 있음을 밝혀냈다. 글리세롤의 친핵성을 높이기 위하여 염기를 쓸 경우 형성된 고분자 사슬을 끊는 성질이 있어 가교도가 낮아지기 때문에 사용할 수 없다. 카르복시산은 산(H⁺)을 배출하여 MDI의 isocyanate의 -N=C=O 기 중 N에 붙어 반응성 즉 활성화 에너지를 낮추어 줌으로서 반응을 촉진한다. 이는 카르복시산이 자체 촉매(self-catalyst)의 역할뿐만 아니라 반응에 참여하는 첨가제 역할도 하고 있음을 나타낸다.(그림 3)

이는 간접적인 현상으로 세 물질 즉 지방산, 글리세롤, MDI를 혼합할 때 발열이 일어남으로써 알 수 있다. 그러나 글리세롤과 MDI만을 혼합하면 반응이 느리게 진행됨을 알 수 있으며, 또한 카르복시산과 MDI 만을 넣고 반응성을 실험했을 경우 접착 성능이 현저하게 떨어짐을 접착제 성능을 실험한 제 2 세부과제의 접착성능에서도 잘 나타나 있다.

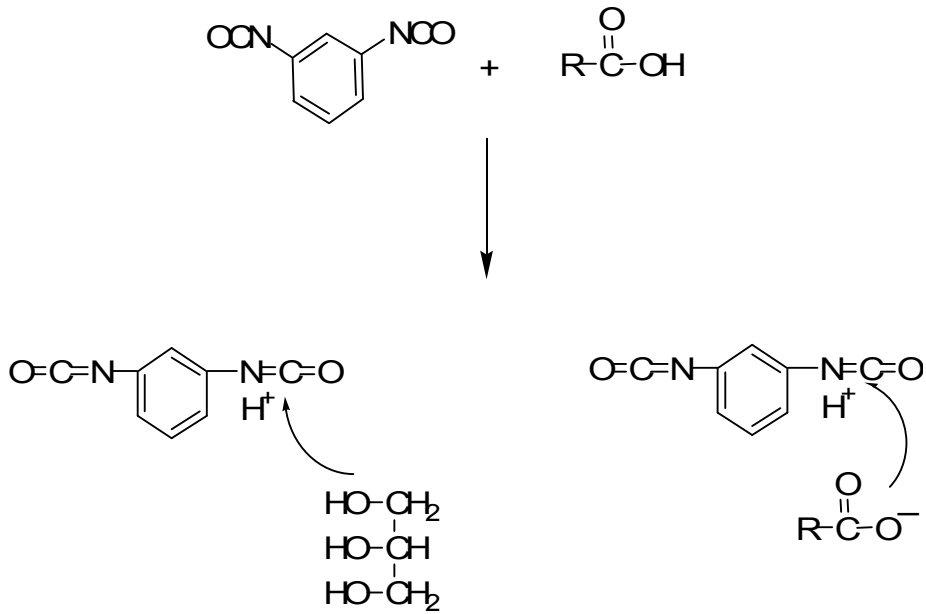


그림. 15. 카르복시산의 역할

나. 아민과의 반응

본 연구에서 글리세롤, PMDI 반응시 반응촉매 및 경화제로 지방산 대신 아민을 첨가한 결과, 급속한 경화반응으로 인하여 사용이 불가능하였다. 기존의 아민류는 이소시아네이트계 접착제의 경화촉매제로 이용되고 있는 것으로 카르복시산, 수산기, 물 등보다 -NCO 기와의 반응성이 우수하다.

그러나 본 실험에서는 급속한 반응으로 인하여 실험이 불가능 하였다.

6. 폴리올과의 비교

가. 접착력

각 이소시아네이트기 함량별 이소시아네이트 프리폴리머 접착제로 제조된 합판의 접착력을 조사한 결과는 Table 9와 같다. 이소시아네이트기 함량이 0%일 때 접착이 이루어지

지 않아 반응 이소시아네이트기가 없을 경우 목재내 수산기가 잔존하더라도 경화반응이 이루어지지 않음을 알 수 있었다. 그러나 5%, 10%, 15%, 20%로 이소시아네이트 함량이 증가할수록 상태, 내수, 반복끓임 접착력이 증가하였으나, 25%, 30%, 35%에서는 상태접착력은 감소하였으며 내수, 반복끓임 접착력은 감소율이 낮게 나타났다.

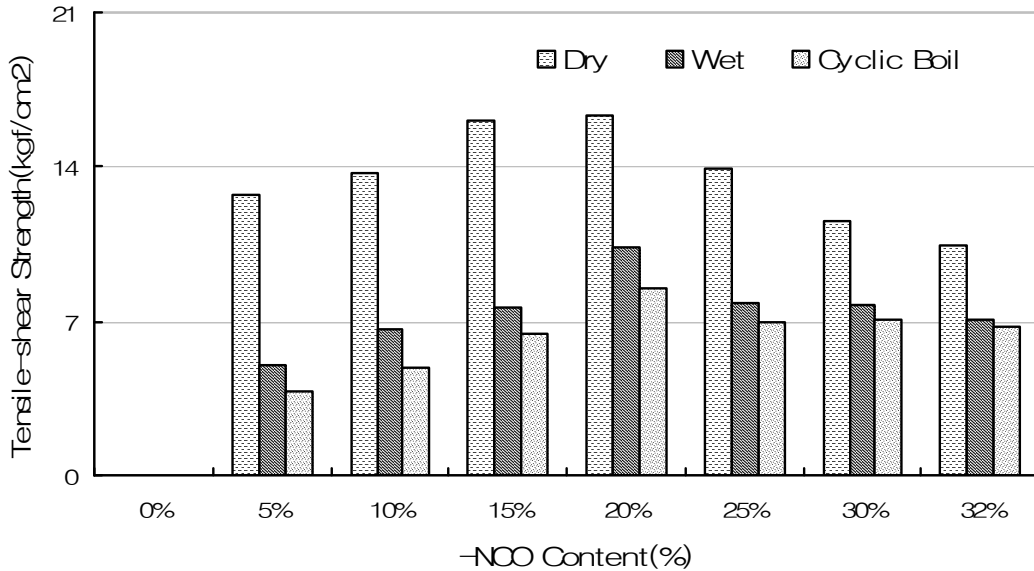


그림 16. 폴리올/PMDI의 혼합비에 따른 접착력.

Dry : 상태접착력

Wet : 준내수접착력

Cyclic Boil : 내수접착력

Vick 등(1998)은 일액형 폴리우레탄 접착제를 이용하여 접착력을 측정한 결과, 내수와 반복끓임 접착력은 상태접착력의 36~38%, 30~34%로 각각 나타났다고 보고하였다. 이 같은 보고와 본 실험의 결과를 고려할 때, 이소시아네이트 수지의 접착 성능은 이소시아네이트기 함량에 영향을 받는 것으로 판단되며, 이소시아네이트기 함량을 조절할 경우 내수성을 개선할 수 있을 것이라 생각된다.

비교를 위한 페놀수지의 경우, 상태와 내수 시험에서는 우수한 접착력을 보였으나 반복끓임 시험에서는 거의 접착력을 발휘하지 못하였다. 이는 이소시아네이트 수지가 120℃에

서 비교적 양호한 내수성능을 발휘한 것과 비교할 때 이소시아네이트 접착제가 내수성에서는 더 우수한 것으로 판단된다.

이소시아네이트기 함량 35%의 경우, 폴리올을 함유하지 않았을 때 접착력은 폴리올을 함유한 상태의 접착력보다 낮게 나타났다. 이는 이소시아네이트기 함량이 접착제가 반응 후 신형 고분자 형태, 미반응 상태, 망상구조 등 어떠한 화학적, 물리적 성질을 갖느냐에 따라 접착력에 영향을 미치는 것이라 판단된다.

접착력 시험 후 시험편은 계면과괴 현상이 나타나 목과율 측정은 불가능하였다. 이는 도포시 접착제의 점도가 높아 확산성이 저하함에 따라 목과율이 나타나지 않는 것으로 판단된다.

따라서 이소시아네이트기 함량이 많은 것보다는 적절한 수준을 유지하는 것이 우수한 접착력을 가지는 것이라 판단되며 이소시아네이트 프리폴리머 접착제는 20%의 이소시아네이트기 함량이 목재의 접착에 가장 적절한 조건인 것을 알 수 있었다. 이는 이소시아네이트기 함량이 많을 경우 경화시 미반응 이소시아네이트기가 남아 물성에 영향을 미치는 것이라 판단된다.

이소시아네이트기는 단판의 수분 또는 수산기와 반응하므로 그에 따른 영향이 있으리라 판단되어 합판의 함수율을 조사한 결과, 함수율은 4.1~5.0%로 나타났다. 반면 페놀접착제가 5.2%로 나타나 열압시 온도에 의한 수분감소를 고려해 볼 때 이소시아네이트와 수분간의 경화반응에 의한 함수율 차이라 판단되나 이소시아네이트기 함량에 따른 변이가 나타나지는 않았다.

제 3 항 결 론

1. 폐식용유의 오염물질(음식물 찌꺼기)은 최대한 침전시킨 후 미세한 필터를 이용하여 순수액체를 얻는다. 산화된 부분은 활성탄 필터를 이용하여 제거할 수 있으며, 분리방법은 셀라이트를 통과하여 이물질들을 제거 할 수 있다.
2. 전처리된 폐식용유를 3.5 N의 NaOH와 물을 넣어 교반을 하면서 온도를 약 70도로 유지하여 10시간 반응시키며 반응이 끝난 후 정치시킨 후 두 층을 분리한다. 분리된 물층을 용매로 추출하여 불포화 지방산을 얻는다.
3. 가수분해하여 얻어진 글리세롤과 카르복시산을 반응성이 우수한 MDI와 각각 반응 할 수

있다. 카르복시산은 MDI와 반응하여 아마이드구조를 이루며, 글리세롤은 MDI와 반응하여 우레탄 구조를 이룬다. 또한 글리세롤 한 분자에 아마이드와 우레탄이 같이 붙을 수도 있다.

4. PMDI는 $-N=C=O$ 피크가 2270cm^{-1} 에서 나타났으며, 지방산은 $C=O$, $1720\sim 1700\text{cm}^{-1}$; $O-H$, 3400cm^{-1} ; $CH(\text{sp}^3\text{혼성})$, $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 에서 진동흡수피크가 나타났으며, 글리세롤은 $O-H$ 진동피크가 $3500\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 에서 폭넓게 나타났다. 지방산/PMDI 당량비에 따른 IR스펙트럼 조사한 결과, 이소시아네이트 양이 증가함에 따라 $-NCO$ 피크의 투과율 또한 같은 비율로 점차 증가하였으며 $1515\sim 1570\text{cm}^{-1}$ 에서 아마이드의 흡수대가 나타났다. 지방산/글리세롤/PMDI 당량비에 따른 IR스펙트럼 조사한 결과, 지방산/글리세롤/PMDI의 각 당량비율에 따라 $-NCO$ 흡수대의 투과율이 다르게 나타났으며, 특히 PMDI의 양의 증가에 따라 2270cm^{-1} ($-NCO$ 피크 흡수대)에서 피크의 세기가 증가하였으며 각 당량비에 따른 접착제의 $-NCO$ 흡수대의 투과율 감소량과 $-C=O$, $-N-C-$ 흡수대의 투과율을 비교하였을 때, 1 : 1 : 2에서 가장 반응성이 우수하였다.
5. PMDI와 글리세롤, 지방산 간의 열경화 반응성을 조사한 결과, PMDI는 270°C 에서 경화 반응을 보였다. 글리세롤과 PMDI를 각각 1 : 4 당량으로 혼합하여 반응 시켰을 경우는 135°C 에서 발열현상이 나타났다. 지방산과 PMDI를 각각 1 : 4 당량으로 혼합한 경우 125°C 부근에서 나타났다. 지방산, 글리세롤, PMDI를 당량비로 각각 1 : 1 : 2, 1 : 1 : 4로 혼합하여 열분석을 실시한 결과 각 혼합비별로 경화온도는 73°C 부근에서 나타났으며 열량도 유사하게 나타났다. 그러나 1 : 1 : 2는 172°C 에서 2차 경화가 나타났으며 열량은 4.97J/g 로 나타났으며 1 : 1 : 4에서는 167°C 에서 2차 경화가 나타났고 열량은 11.89J/g 이었다.
6. 지방산, 즉 카르복시산은 산 촉매로 작용하기 때문에 다른 촉매가 필요하지 않는 장점을 지니고 있음을 밝혀냈다. 카르복시산은 산(H^+)을 배출하여 MDI의 isocyanate의 $-N=C=O$ 기 중 N에 붙어 반응성 즉 활성화 에너지를 낮추어 줌으로서 반응을 촉진한다. 이는 카르복시산이 자체 촉매(self-catalyst)의 역할뿐만 아니라 반응에 참여하는 첨가제 역할도 하고 있음을 나타낸다.(그림 3)
7. 아민과의 반응에서는 급속한 경화반응으로 인하여 사용이 불가능하였으며 폴리올의 접착력은 이소시아네이트기 함량이 5%, 10%, 15%, 20%로 증가할수록 상태, 내수, 반복끊임 접착력이 증가하였으나, 25%, 30%, 35%에서는 상태접착력은 감소하였으며 내수, 반복끊임 접착력은 감소율이 낮게 나타났다.

제 2 절 폐식용유와 MDI로 구성된 접착제의 접착성능 및 폐 널 제조 연구

경제 생활과 문화 수준의 향상으로 인해 친환경 소재에 대한 선호도는 점점 증가되고 있으며, 건강 주택에 대한 관심이 고조되어 목조주택의 수요는 매년 증가되고 있다. 또한 주택 내장재나 사무실용 가구의 재료도 목질재료를 선호하는 경향으로 변하고 있어 목재의 수요는 점차 증가되고 있다. 이에 다양한 공학목재와 함께 최근에는 용도와 환경에 따른 소비자의 다양한 욕구 변화에 따라 다양하게 개발되고 있다.

이와 같은 목질재료의 다양한 수요와 이용도의 변화에 대처하기 위해서는 먼저 저포름알데히드 또는 비포름알데히드계 로서 용도에 부합하는 성능을 갖는 접착제의 개발이 필요하다. 현재, 목질 판상재료의 제조에 주로 이용되고 있는 접착제는 포름알데히드계이다. 이들 포름알데히드계 접착제로 제조한 목질 패널류에서는 인체에 유해한 포름알데히드가 방출되고 있어 포름알데히드 가스의 피해를 최소화하기 위한 비포름알데히드계 접착제로 전환하기 위한 다양한 연구와 투자가 진행되고 있다.

지금까지 개발된 목재용 비포름알데히드계 접착제로는 대두접착제, 카제인접착제, 초산비닐수지, 에폭시계 수지 및 이소시아네이트계 접착제 등이 있다. 천연물을 이용한 대두접착제, 카제인접착제 등은 내수성이 낮아 이에 대한 개선책이 요구되고 있다(Masato, 1984 ; Brigitte et al, 1989 ; Dunn et al, 1995 ; 노, 2000). 초산비닐수지는 고점도로 작업성이 불량하며, 특히 내수·내구·내열성이 불량하여 사용 용도에 크게 제약을 받는다. 에폭시계는 접착성능은 우수하나 가격이 고가이므로 목질재료의 접착에는 적용하기 곤란하다.

특히, 최근 목재용 접착제는 포름알데히드계에서 비포름알데히드계로, 단일형 접착제에서 복합형 접착제로, 용제형 접착제에서 무용제형 접착제로, 단순 접착능 보다는 기능성을 갖는 접착제로의 전환이 요구되고 있다(田村, 1985 ; 노, 2000). 이러한 경향에 가장 적합한 것이 이소시아네이트 접착제이다. 이소시아네이트 접착제는 수지의 성능적 측면에서 다음과 같은 특성을 가지고 있다(Skeist, 1976).

1. 다른 다양한 반응기(functional group)와 쉽게 반응한다.
2. 자체 고분자화 능력으로 3차원의 구조를 형성한다.
3. 저분자구조로 공극구조에 쉽게 침투한다.

이소시아네이트계 접착제의 이소시아네이트기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 수산기 (R-OH)와 반응하여 폴리우레탄을 생성할 뿐만 아니라 모든 활성수소화합물(-NH₂, H₂O, -COOH)과 반응하여 요소결합, 아미드결합과 같은 강고한 결합상태를 형성한다(Loew et al, 1977 ; Pizzi, 1983 ; Galbraith et al, 1985 ; Woods, 1987).

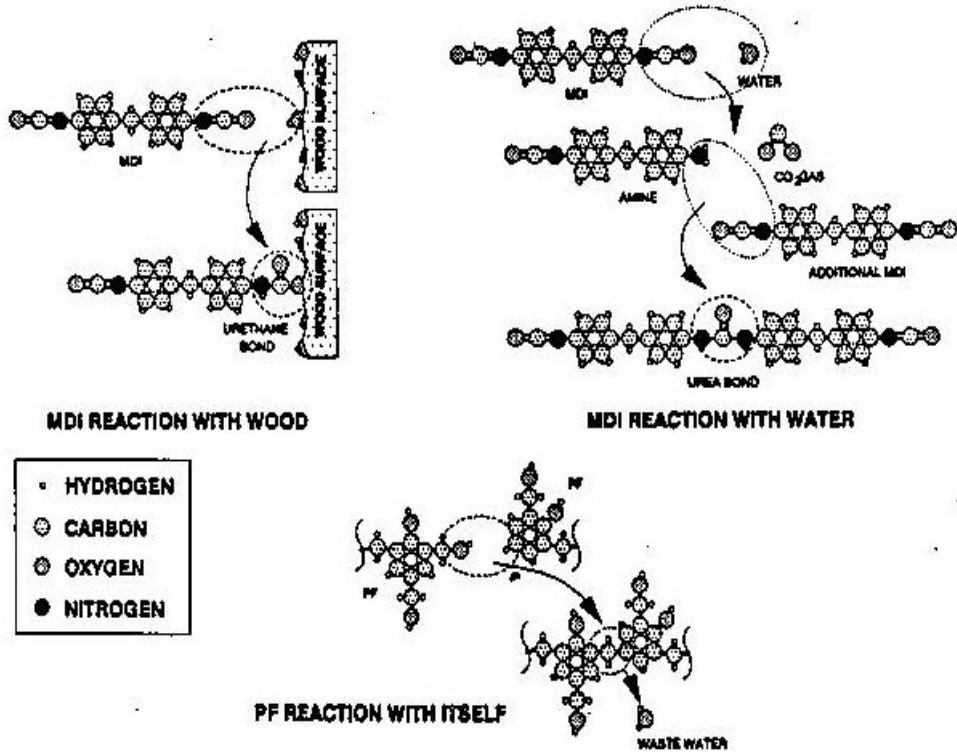


그림 17. MDI와 PF의 접착 반응 비교 (Chelak 등, 1991).

종래의 포름알데히드계 수지는 물을 방출하면서 축합이 진행되고 접착제로서의 효과를 나타내는 것과는 반대로 MDI는 잔존하는 물과 반응하여 폴리우레아구조를 형성하고 이것이 접착의 주가 되는 골격으로 형성된다(Chelak et al, 1991). 특히, 목질보드에 있어서 이소시아네이트 접착제가 우수한 접착성능을 발휘하는 요인으로는 먼저 구조중의 우레탄 결합이나 요소결합의 응집력이 높다는 것을 들 수 있다. 그 이외에도 포름알데히드계 수지에는 없는 특징으로서 Fig. 2에 나타난 바와 같이 목재 칩 중의 수분과의 반응에 의해

야기되는 벌크화에 의한 앵커효과 및 셀룰로오스, 리그닌의 수산기와 이소시아네이트기의 화학적 반응에 의해 강한 접착력이 얻어지는 것으로 생각된다(Chelak et al, 1991).

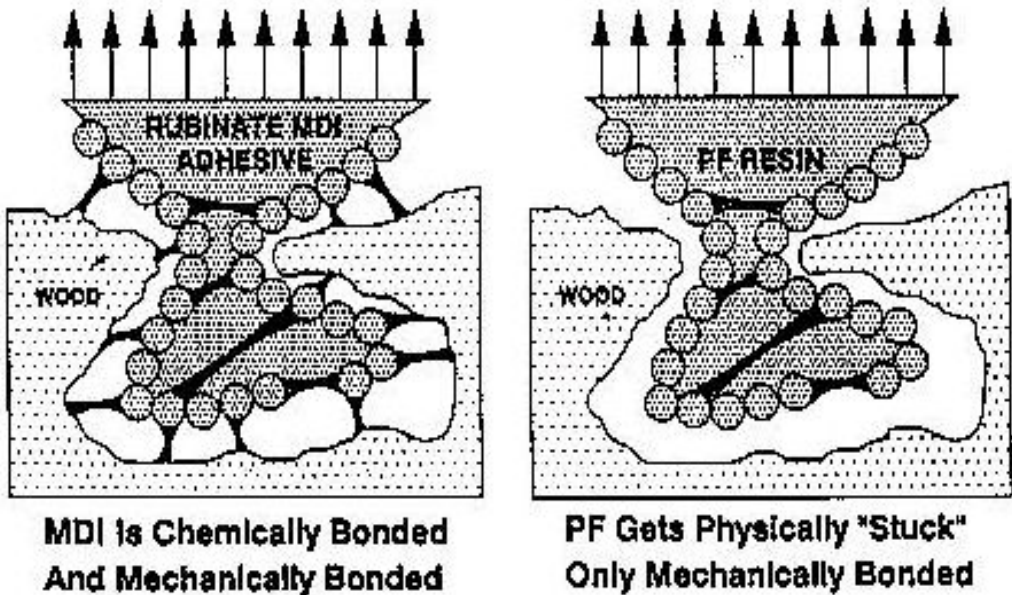


그림 18. MDI와 PF의 화학적, 기계적 접착 과정 비교 (Chelak 등, 1991).

이와 같은 특징을 갖는 이소시아네이트계 접착제를 목재에 적용할 경우 기존의 다른 접착제에 비해 사용량이 적고, 낮은 열압 온도와 시간 감소에도 불구하고 기존의 수지 접착제에 의해 제조된 목질접착 판상재의 물성을 유지할 수 있는 장점이 있으며, 고함수율 재료의 접착이 가능하므로 원료의 건조비용을 절감할 수 있고, 수분에 의한 치수안정성을 개선할 수 있으며, 포름알데히드가 방출되지 않는 등 많은 장점이 있다(Galbraith et al, 1985 ; Grozdits et al, 1987). 따라서 접착제의 제조에 있어 원료 공급원가뿐만 아니라 목질원료의 건조비용, 접착제 도포량 등에 따른 제조 비용 절감, 제품의 성능 개선 효과를 통하여 얻을 수 있는 부가가치를 고려하여 판단하여 볼 때, 이소시아네이트 접착제가 경제성에서 반드시 불리한 것은 아니라고 판단된다.

이에 이소시아네이트를 기본으로 한 접착제는 전술한 바와 같은 특징으로 인해 국제적으로 목재패널 생산에 그 사용이 늘어나고 있으며, 최근 다양하게 요구되고 있는 접착성능을

만족시킬 수 있는 발전가능성이 높은 접착제이다.

본 연구과제는 폐식용유를 이용하는 것으로, 폐식용유에서 분리되는 글리세롤과 지방산을 폴리올 대체 원료로 이용하고자 하는 것이다. 이 폴리올은 이소시아네이트계 접착제중 폴리우레탄 접착제의 제조원료로 PMDI와 함께 이용되고 있는 것으로 폴리우레탄 접착제는 고함수재 목재의 접착에 주로 이용된다. 따라서 기존의 폴리올과 폐식용유에서 얻을 수 있는 글리세롤, 지방산의 차이를 PMDI와 함께 그 조성과 목질접착성능과의 관계, 각종 첨가제의 영향, 수분과의 관계에 알아보하고자 한다.

이에 본 연구는 이소시아네이트를 기본으로 하고 폴리올을 대신 폐식용유에서 분리한 글리세롤과 지방산을 이용하여 제조된 접착제의 접착물성 및 패널 제조조건을 구명하고자 한다. 폐식용유로부터 분해된 글리세롤과 지방산을 PMDI와 혼합하여 가장 적절한 혼합비(당량기준)를 접착력을 통하여 구명하고 그 결과를 기초로 하여 접착제 물성을 조사하고자 한다. 그리고 목질관상재를 제조를 위하여 플레이크보드의 제조조건중 접착제 도포량, 열압조건을 구명하여 적합한 제조조건을 알아보하고자 한다. 그리고 플레이크의 함수율에 따른 보드의 물성 변화를 조사하였다.

제 1 항 재료 및 방법

1. 공시재료

가. 접착제

접착제 원료로 식용유에서 분리될 수 있는 지방산(fattic acid), 글리세롤(glycerol)과 우레탄 제조 원료인 PMDI(polymeric MDI(Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate))를 사용하여, PMDI와 글리세롤/지방산을 Table 5. 6. 과 같이 각 당량별 혼합비율로 정량하여 접착제를 제조하였다. 이를 다시 표기하면 아래와 같다.

표 5. MDI의 당량별 변화.

지방산	글리세롤	MDI
1	1	0
1	1	1
1	1	2
1	1	3
1	1	4
1	1	5
1	1	6

표 6. 지방산/글리세롤의 당량별 변화.

지방산	글리세롤	MDI
4	0	4
3	1/3	4
2	2/3	4
1	3/3	4
0	4/3	4

나. 대조구용 접착제

일반적으로 목질관상재 제조산업에서 이용되고 있는 요소, 멜라민, 페놀 접착제를 분양받았다. 요소-멜라민 수지는 분양받아 요소수지와 멜라민수지를 중량기준으로 각각 1 : 1로 혼합하 시용하였다. 각 접착제의 물성은 아래 표와 같다.

표 7. 상용 접착제의 고형분, pH 및 점도.

구분	고형분 (%)	pH	점도 (mPa·s, 25℃)
요소 접착제	53.27	9.5	106
멜라민 접착제	54.39	9	324
요소-멜라민 접착제	53.83	9.1	150
페놀 접착제	43.43	10.6	83

다. 목질원료

1) 시험용 합판 제조용 단판

접착시험용 합판 제조에 사용한 단판은 멜란티(Dipterocarceae, 비중 : 0.5~0.8)로 단판 두께는 표리판 1mm, 심판 2mm였으며 합판 제조시험에 용이하도록 200×200mm²로 제단하였다. 단판의 함수율은 105℃ 항온건조기에서 24시간 건조한 결과, 표리판 6.27%, 중판 5.10%였다.

2) 플레이크보드 제조용 파티클

제조된 접착제를 이용하여 플레이크보드를 제조하고 그 물성을 조사하였다. 파티클은 낙엽송을 원료로 하여 Flaker로 파쇄하여 Flake 파티클로 제조하였다. 파티클의 함수율은 9.1%였으며 이를 조습처리하여 목표함수율 3, 11, 20%로 조정하였다.

3) 마루판 제조용 무늬목 및 마루 대판

본 연구에서 제조된 접착제의 적용 시험을 위하여 마루판 무늬목 접착 시험을 실시하였다. 사용된 무늬목은 참나무 무늬목으로 80×120cm²의 규격으로 두께는 1mm였으며 함수율은 6~8%였다.

그리고 마루대판으로는 합판마루판과 강화마루판을 사용하였다. 합판마루판은 5ply 합판마루대판을 사용하였으며 강화마루판은 HDF, 7mm를 사용하였다. 각 마루판의 크기는 50×50cm²로 제단하여 사용하였다.

2. 실험방법

가. 접착제 물성 분석

1) 점도

제조된 접착제의 점도를 측정하였다. 사용된 점도계는 독일산 HAAKE)로 측정하였으며 스펜들은 MV형으로 실시하였다. 측정은 20℃에서 실시하였다.(KS M 3705(1996))

2) pH

pH는 pH미터를 이용하였으며 KS M 3705(1996)을 기준으로 실시하였다.

3) 물 혼화성

물 혼화성은 KS M 3701(1997) 요소수지의 물 혼화성 측정 방법에 따라 실시하였다.

4) 보존성

접착제의 보존성은 KS M 3701(1997)을 기준으로 하였으며 측정 온도는 상온에서 실시하였다.

5) 겔화시간, 경화시간 측정

제조되는 접착제에 대해 겔화시간, 경화시간을 측정하였다. 지방산/글리세롤/PMDI를 혼합할 경우, 상온에서도 반응이 일어나므로 각 시간 측정은 온도 25±1℃, 습도 82%에서 실시하였다.

나. 접착시험용 합판 제조 및 시험

1) 합판 제조

접착시험용 합판을 Table 4와 같은 조건으로 제조하였다. 접착제 도포량은 기존의 접착력 시험 기준 사용량(120~170g/m²(편면도포), 표준임업연구실시요령(임산) 제3장 제10절 2

항)과 접착제내 수분함량이 1%이하인 점을 고려하여 도포량은 75g/m²(편면기준 도포)이며 롤러로 도포하였다.

열압조건은 온도 150℃, 압력 10kgf/cm², 시간 30초/mm로 하여 제조하였다. 제조된 접착 시험용 합판은 KS F 3101의 규정에 따라 상태, 내수, 반복끓임 접착력을 통하여 접착조건을 알아보았다.

열압은 수동유압식 냉·열압기(Carver, model 2731, 2단식, 미국제, ram Φ 5.69cm)를 이용하였다. 이때 카울과 목질판상재의 금속부착현상을 고려하여 PP(polypropylene, melting point 170~180℃)필름을 삽입시켰다.

표 8. 지방산/글리세롤/PMDI의 각 당량별 혼합비율에 따른 접착시험용 합판 제조.

Size(L×W : mm)	200×200
Veneer Moisture Content(%)	Core : Av. 6.11 Face, Back : Av. 6.69
Resin Type(rate)	Fattic acid : Glycerol : PMDI (1:1:1, 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4, 1:1:5, 1:1:6) (4:0:4, 3:1/3:4, 2:2/3:4, 1:3/3:4, 0:4/3:4)
Resin Solid Content(%)	≒100
Weight of Resin(g)	75g/m ²
Hot Pressing Condition	
Temperature(℃)	150
Pressure(kgf/cm ²)	10
Time(sec/mm)	30

대조구로서 요소-멜라민 접착제는 요소수지(F/U몰비 1.4)와 멜라민수지(F/M몰비 2.8)를 1 : 1 비율로 혼합한 후, 증량제와 경화제를 첨가하였다. 그 비율은 접착제 : 증량제 : 경화제를 100 : 33 : 10으로 하여 제호공정을 거쳤으며, 이때 경화제는 10% NH₄Cl을 사용하였다.

도포량은 150g/m²였으며, 도포방법은 롤러를 사용하였다. 열압조건은 열압온도 120℃, 열

압시간 1min/mm을 기준으로 접착시험용 합판을 제조하였다.

2) 접착력 시험

접착력은 KS F 3101에 의거하여 접착 시험편으로부터 75mm×25mm의 크기로 절단하여 접착력 시편 B형으로 제조하였다. 준비된 시편으로 상태시험, 준내수시험, 내수시험으로 구분하여 측정하였다.

상태시험은 상온상태에서 접착력을 측정하였고, 준내수시험은 시험편을 60±3℃의 온수에 3시간을 담근 후 상온의 물 속에서 식혀서 젖은 상태로 접착력을 조사하였다. 내수시험은 시험편을 끓는 물에서 4시간 삶은 후 60±3℃의 건조기에서 20시간 건조하고 다시 끓는 물에서 4시간 삶은 후, 상온의 물속에서 식히고 젖은 상태로 접착력을 조사하였다.

접착력 시험은 만능재료시험기(영국 Hounsfield H 50K-S)를 이용하였으며 크로스헤드 상승속도는 2mm/min로 측정하였다. 접착력은 아래 식 3에 의하여 산출하였다.

$$\text{Tensile-shear strength(kgf/cm}^2\text{)} = \frac{P_s}{L \cdot W}$$

P_s : 최대 하중(kgf)

L : 접착 단면의 길이(cm)

W : 시험편의 폭(cm)

3) 침지박리접착력시험

제조된 합판에서 75×75mm²로 시편을 채취하여 KS F 3101(1997)에 의거하여 비내수, 준내수, 내수 침지박리접착력을 조사하였다.

4) 포름알데히드 방출량 조사

제조된 플레이크보드로부터 150mm×50mm의 시편을 채취하여 KS F 3101(1997)에 따라 데시케이터법으로 20±1℃에서 24시간동안 포름알데히드를 포집한 후 아세틸아세톤-초산암모늄 용액으로 처리한 후 65℃ 온수로 10분간 가온한 후 UV로 측정하였다.

이때 Calibration을 한 결과, Concentration은 아래 공식과 같았다.

$$\text{Concentration} = 7.65640 \times \text{absorption}$$

다. 플레이크보드 제조

1) 목질재료의 함수율에 따른 플레이크보드의 물성

가) 플레이크보드 제조

플레이크보드의 제조조건은 Table 6과 같다. 매트성형은 random형으로 하고 단층으로 성형하였다. 열압은 수동유압식 냉·열압기(Carver, 2단식, 미국제, ram Φ 5.69cm)를 이용하였다.

압력은 초기 가압 후 다단계로 압력을 가할 수 없어 Fig. 7에 나타난 바와 같이 목표압력으로 가압한 후 압력이 서서히 감소하여, 10kgf/cm²이 되었을 때 해압하였다. 열판의 폐쇄시간은 1분으로 하였다.

표 9. 플레이크보드 제조조건.

Board Size(L×W×T)	350mm×350mm×11mm
Target Density of Board	0.65g/cm ³
Particle Moisture Content	3%, 11%, 20%
Resin Type	Emulsified Adhesive
Solid Content	50%
Resin Content	1.5%, 2.5%, 5% to O.D. Furnish Weight of Particle
Blending Method	Spray
Hot Pressing Condition	
Temperature	150℃
Pressure	45kgf/cm ²
Release Pressure	10kgf/cm ²
Time	45sec/mm

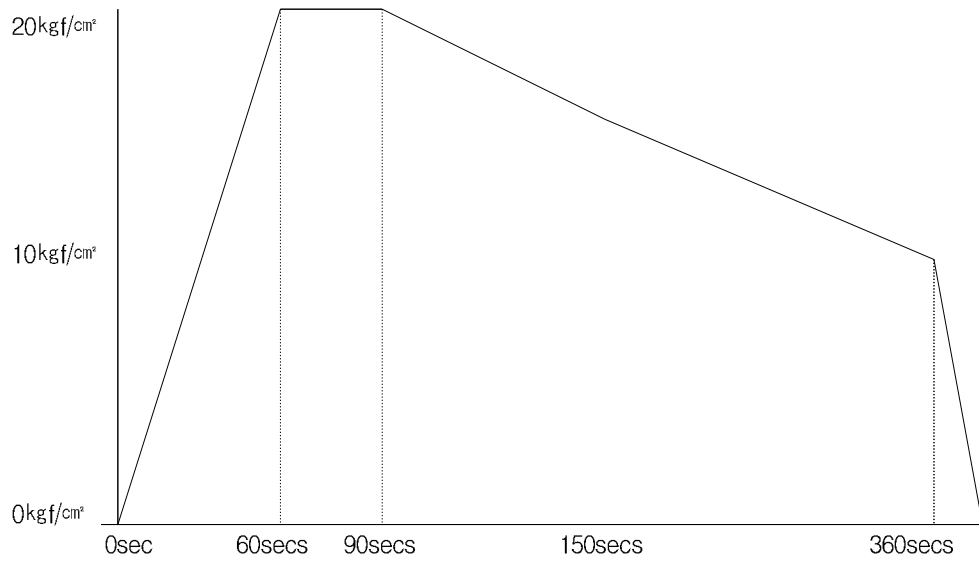


그림 19. 열압스케줄..



사진 1. 플레이크보드 제조 열압기

나) 플레이크보드 물성 조사

① 함수율과 밀도

제조된 플레이크보드를 50mm×50mm로 절단하여 시편을 제조하였다(KS F 3104, 1997). 이 시편으로 함수율(MC)과 밀도를 측정하였다. 함수율은 시편의 무게를 측정하고 105±2℃, 24시간 건조한 후 전건인 시편의 무게를 측정하여 식 2로 산출하였다. 밀도는 시편의 치수와 무게를 조사하여 식 5에 의해 계산하였다.

$$Density(g/cm^3) = \frac{W_a}{V_a}$$

W_a : 기건 시편의 중량(g)

V_a : 기건 시편의 부피(cm³)

② 두께팽창율

플레이크보드를 50mm×50mm의 크기로 절단하여 두께팽창율(TS) 시편으로 이용하였다(KS F 3104, 1997). 준비된 시편은 처리 전 두께를 측정하고 20±1℃의 물속에 수면 3cm 하에 위치하도록 하고 24시간 방치 후 수분을 제거하고 두께를 측정하였다. 두께팽창율은 식 6에 의해 계산하였다.

$$TS(\%) = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \cdot 100$$

T₁ : 흡수 전 두께(mm)

T₂ : 흡수 후 두께(mm)

③ 휨성질

제조된 플레이크보드로 부터 50mm×200mm로 절단하여 휨강도 시험편을 제조하고 휨강도(MOR), 휨탄성계수(MOE)를 측정하였으며, 이때 하중속도는 10mm/min였다(KS F 3104, 1997).

휨성질은 만능재료시험기(영국 Hounsfield H 50K-S)를 이용하여 측정하였다. MOR과 MOE는 식 7, 8에 의하여 산출하였다.

$$MOR(\text{kgf/cm}^2) = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot W \cdot T^2}$$

$$MOE(\text{kgf/cm}^2) = \frac{P_p \cdot L^3}{4 \cdot y \cdot W \cdot T^3}$$

P : 최대 하중(kgf)

L : 스패길이(cm)

W : 시험편의 폭(cm)

T : 시험편의 두께(cm)

P_p : 비례한계하중(kgf)

y : 비례한계하중변형(cm)

④ 박리강도

제조된 플레이크보드로부터 50mm×50mm의 박리강도(IB) 시험편을 채취하여 금속 블록형 치구에 시아노아크릴계 접착제로 부착시켰다. 준비된 시험편을 만능재료시험기를 이용하여 인장 하중 속도를 2mm/min로 하여 박리강도를 측정하였다(KS F 3104, 1997). 박리강도는 식 9에 의하여 계산하였다.

$$IB(\text{kgf/cm}^2) = \frac{P}{W \cdot L}$$

P : 최대 하중(kgf)

L : 스패길이(cm)

W : 시험편의 폭(cm)



사진 2. 재료만능시험기

⑤ 포름알데히드 방출량 조사

제조된 플레이크보드로부터 150mm×50mm의 시편을 채취하여 KS F 3104(1997)에 따라 테시케이터법으로 20±1℃에서 24시간동안 포름알데히드를 포집한 후 아세틸아세톤-초산암모늄 용액으로 처리한 후 65℃ 온수로 10분간 가온한 후 UV로 측정하였다.

이때 Calibration을 한 결과, Concentration은 아래 공식과 같았다.

$$\text{Concentration} = 7.65640 \times \text{absorption}$$

라. 마루판 무늬목 접착 시험

1) 천연무늬단판의 접착

본 연구과정에서 제조된 접착제를 대판과 천연무늬단판의 각 편면상에 도포하였다. 도포량은 접착제의 특성을 고려하여 $75\text{g}/\text{m}^2$ (편면기준)으로 하였으며 롤러를 이용하여 균일하게 도포하였다. 열압은 온도 150°C , 압력 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$, 시간 30초/mm로 실시하였다.

대조구로 상용 접착제인 요소수지, 멜라민수지를 이용하였다. 요소수지, 멜라민수지의 혼합비율은 마루판 제조공장에서 적용하고 있는 비율(5 : 5)로 혼합된 접착제와 증량제(소맥분), 경화제($10\% \text{NH}_4\text{Cl}$)의 비는 각각 150 : 50 : 10로 하였다. 준비된 각 접착제를 대판과 천연무늬단판의 각 편면상에 도포하였다. 도포량은 $150\text{g}/\text{m}^2$ (편면기준)으로 하였으며 롤러를 이용하여 균일하게 도포하였다. 열압은 온도 125°C , 압력 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$, 시간 30초/mm로 실시하였다.



사진 3. 합판 제조 열압기



사진 4. 합판제조 공정



사진 5. 마루판 제조 프레스

2) 천연무늬단판의 접착 물성 조사

각 제조된 천연무늬 마루판의 물성을 조사하였다. 제조된 각 마루판을 상온에서 24시간 방치 후 KS F 3106, KS F 3107, KS F 3111, KS F 3126에 의거하여 함수율, 밀도, 침지 박리접착력, 평면인장시험과 포름알데히드 방출량(데시케이터법)을 실시하였다. 포름알데히드 방출량은 제조한 각 마루판과 대판, 대조구의 포름알데히드 방출량을 측정하여 비교하였다.

제 2 항 실험결과

1. 접착제의 물성 조사

가. 점도

점도 측정에 있어 PMDI와 글리세롤/지방산을 각 당량별 혼합비율로 정량하여 접착제를 제조하였을 경우, 반응이 일어나 발열반응에 의한 온도상승과 함께 점도가 증가하여 정확한 점도측정이 불가능하였다. 이에 각 원료의 점도를 측정하였으며 그 결과는 표 3과 같다.

표 10. 지방산, 글리세롤, PMDI의 점도.

구분	점도 (mPa·s, 25℃)
PMDI	56.7
글리세롤	244
지방산	21

나. pH

PMDI와 글리세롤/지방산을 혼합하여 접착제를 제조한 경우, 반응에 의한 발열현상이 나타나 접착제상의 pH측정은 불가능하였다. 이에 각 원료의 pH를 측정할 바, PMDI와 글리세롤은 pH측정을 실시하였으나 지방산은 불안정한 pH의 변화를 보였다.

표 11. 각 원료의 pH.

구분	pH
PMDI	1.664(20.5℃)
글리세롤	4.965(24.1℃)
지방산	-

다. 물혼화성

PMDI와 글리세롤/지방산으로 제조된 접착제의 물혼화성 저속교반(-1500rpm)에서는 나타나지 않았으며 층 분리현상이 나타났다. 그러나 고속교반(+3000rpm)시에는 물혼화성이 양호한 것으로 보였으나 교반이 정지되고 일정시간 후 층 분리현상이 나타났다. 이에 유화형으로 접착제를 제조하여 물혼화성을 개선하였다.

라. 보존성

혼합비율과 교반조건 등에 따라 차이는 있었으나 전반적으로 PMDI와 글리세롤/지방산이 혼합되었을 경우, 대부분 10~30분 후 발열반응과 함께 경화반응이 나타났다. 그러나 혼합 전 PMDI는 공기에 노출을 되지 않았을 경우, 안전하였으며 글리세롤과 지방산의 보존성은 우수한 것으로 따라서 나타났다.

마. 겔화시간, 경화시간 조사

겔화시간은 보존성과 관련하여 교반속도와 시간에 따라 다르게 나타났다. 각각 접착제를 제조하여 겔화시간, 경화시간을 조사한 결과는 Table 12.와 같다.

겔화시간은 당량비 1 : 1 : 2, 1 : 1 : 3, 1 : 1 : 4, 1 : 1 : 1 순으로 나타났으며, 경화시간은 당량비 1 : 1 : 2, 1 : 1 : 1, 1 : 1 : 3, 1 : 1 : 4 순으로 나타났다. 특히 1 : 1 : 3과 1 : 1 : 4의 경우는 경화시간이 다른 당량비에 비해 훨씬 길어졌다. 그 원인은 PMDI의 증가에 따른 미반응 이소시아네이트기가 많아지는 반면 상대적으로 글리세롤의 히드록시기의 함량이 낮아지므로 경화시간이 길어지는 것이라 판단된다.

이와 함께 당량비 1 : 1 : 3, 1 : 1 : 4 에서는 발포현상이 나타났다. 이와 같은 발포현상은 카르복시산과 이소시아네이트와의 아마이드결합 과정에서의 이산화탄소 발생에 의한 것이라 판단된다.

표 12. 각 혼합비별 접착제의 겔화시간, 가사시간, 경화시간.

혼합비율 (지방산 : 글리세롤 : PMDI)	겔화시간 (min)	경화시간 (min)
1 : 1 : 1	18	43
1 : 1 : 2	10	23
1 : 1 : 3	11	360
1 : 1 : 4	12	960

2. 접착 성능 조사

가. 글리세롤/지방산 비율 고정, PMDI 비율 다양화

접착 시험을 통하여 나타난 결과는 그림 20과 같다.

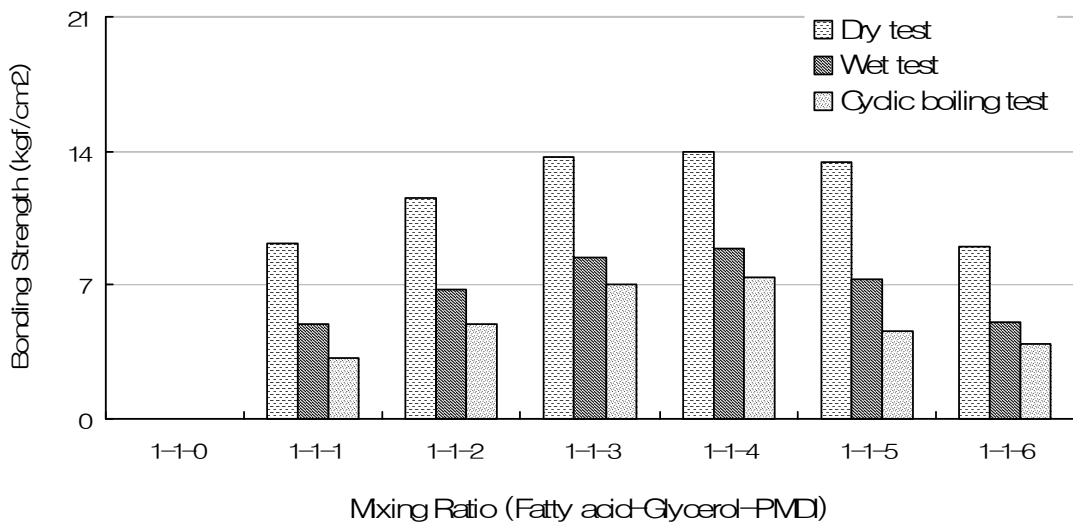


그림 20. 지방산/글리세롤/PMDI의 혼합비율에 따른 접착력(지방산/글리세롤 혼합비 고정).

Dry test: 상대접착력

Wet test: 준내수접착력

Cyclic Boiling test : 내수접착력

글리세롤, 지방산과 PMDI의 각 혼합비율 1 : 1 : 4까지는 PMDI의 양이 증가할수록 접착력이 증가하는 경향을 보였으나 그 이후로는 감소하는 경향을 보였다. 이는 1 : 1 : 4까지는 미반응 -NCO기가 목재의 수분 또는 -OH기와 반응하여 접착력이 증가하나 1 : 1 : 5부터는 과량의 -NCO기가 잔존하고 있어 접착력이 감소하는 것으로 판단된다.

이러한 결과로 볼 때, -NCO기의 양에 따라 단판의 함수율 또는 -OH기의 양에 따라 접착력에 영향을 주리라 예측된다. 이는 목질판상재 제조시 건조문제를 해결할 수 있는 방

안으로 적용될 수 있을 것이다. 이와 함께 경제적인 관점에서

위와 같은 FT-IR분석 결과를 고려할 때, 접착성 시험에서 당량비 1 : 1 : 4 일 경우가 접착력이 우수한 원인은 폴리메틸렌비스페닐이소시아네이트 (PMDI)의 이소시아네이트기와 글리세롤의 수산기가 먼저 반응하여 고분자화 된 후, 접착제내 미반응 -NCO가 목재내의 수분, 셀룰로오스의 -OH그룹과 반응하여 접착성을 증가시켰다고 판단된다.

이때 그림 7.에 나타난 결과와 같이 적정 지방산의 카르복시산기가 이소시아네이트기와 반응하여 아마이드기를 형성하고 이는 셀룰로오스의 히드록시기와 수소결합을 하므로서 접착력을 증진시킨다고 볼 수 있다.

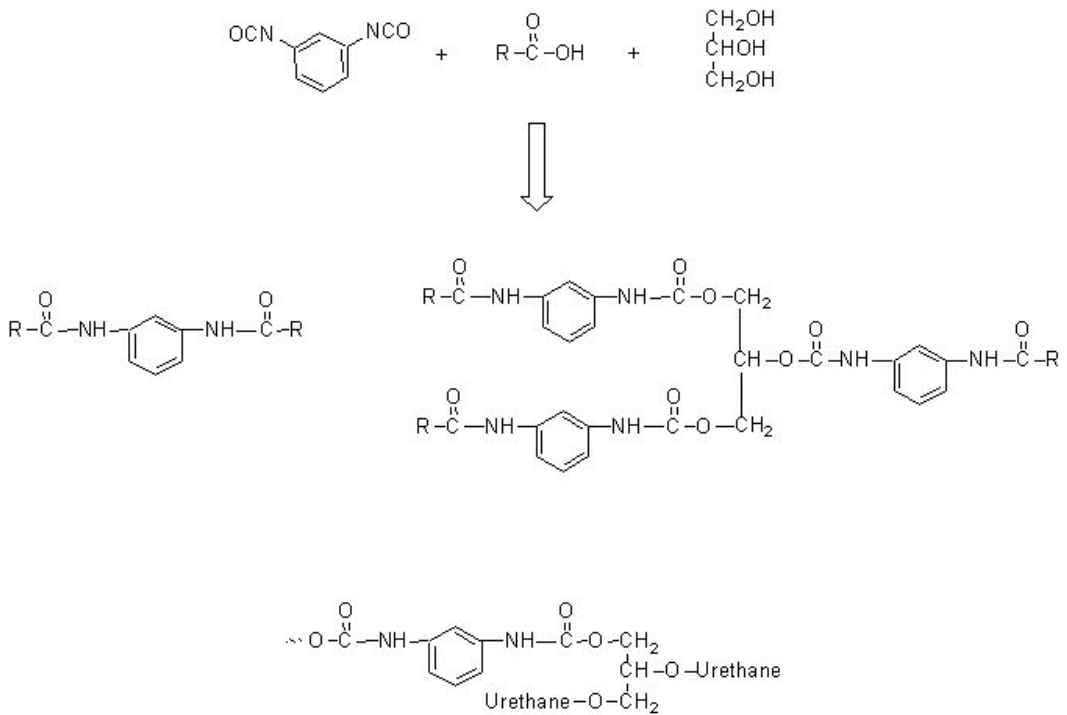


그림 21. 지방산/글리세롤/PMDI의 반응.

나. PMDI 고정, 글리세롤/지방산 비율 다양화

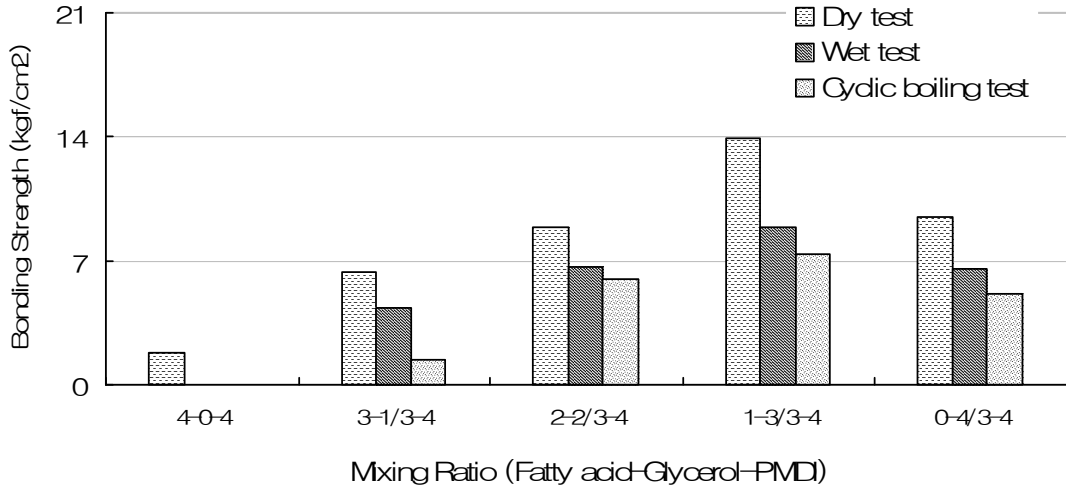


그림 22. 지방산/글리세롤/PMDI의 혼합비율에 따른 접착력(PMDI 혼합비 고정).

Dry test: 상태접착력

Wet test: 준내수접착력

Cyclic Boiling test : 내수접착력

PMDI를 고정시키고 글리세롤/지방산의 당량비율을 다양화하여 접착제를 제조하여 접착시험을 실시한 결과, 지방산 : 글리세롤 : PMDI = 1 : 1 : 4 일 때 가장 우수한 것으로 나타났다. 이는 지방산과 글리세롤의 영향을 알 수 있는 것으로, 4 : 0 : 4에서는 PMDI와 지방산이 반응할 경우 지방산은 PMDI와 목재의 수분이나 수산기의 반응을 촉진시키나 실제 접착력에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이는 PMDI 단독으로 이용될 경우 글리세롤과 반응된 PMDI보다 화학구조상 고분자화 정도가 낮아 접착력이 저하된 것으로 판단된다. 이에 반해 3 : 1/3 : 4에서 1 : 3/3 : 4에 나타난 바와 같이 글리세롤 양이 증가하고 지방산이 감소할수록 접착력이 증가하는 것으로 보아 글리세롤에 의한 고분자화가 접착력에 영향을 미치는 주요 요인이라 하겠다.

0 : 4/3 : 4에서는 글리세롤과 PMDI간의 반응과 -NCO기의 잔존량이 적정 비율보다 높아 접착력이 감소하는 것으로 판단된다.

아래 그림 22는 상용접착제의 접착력과 포름알데히드 방출량을 조사한 결과이다. 전반적으로 상태접착력과 준내수접착력은 유사한 경향을 보이고 있으나 내수접착력에서는 아민계중 요소 접착제가 가장 낮은 것으로 나타났다. 반면 페놀접착제와 멜라민접착제의 경우 우수한 내수성을 보이고 있었다.

그리고 포름알데히드 방출량에서는 전반적으로 아민계 접착제가 높은 것으로 나타났다. 이는 현재 목질관상재 산업에서 플레이크보드와 MDF 제조에는 요소 또는 요소-멜라민 접착제를 쓰고 있어 제조 후 목질관상재의 포름알데히드 방출은 높은 수치를 나타내리라 예상된다.

따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해서는 접착제의 개선 또는 개발이 요구되고 있다고 할 수 있겠다.

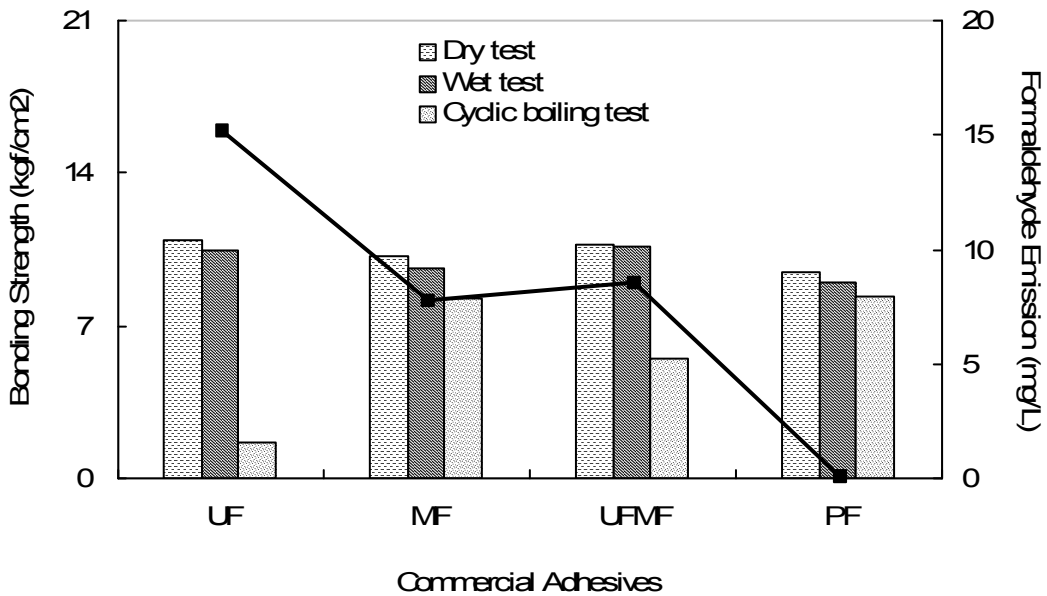


그림 23. 상용 접착제의 접착력 및 포름알데히드 방출량.

라. 접착 시험용 합판의 물성(PMDI, 글리세롤/지방산 접착제의 접착성)

1) 상태접착력

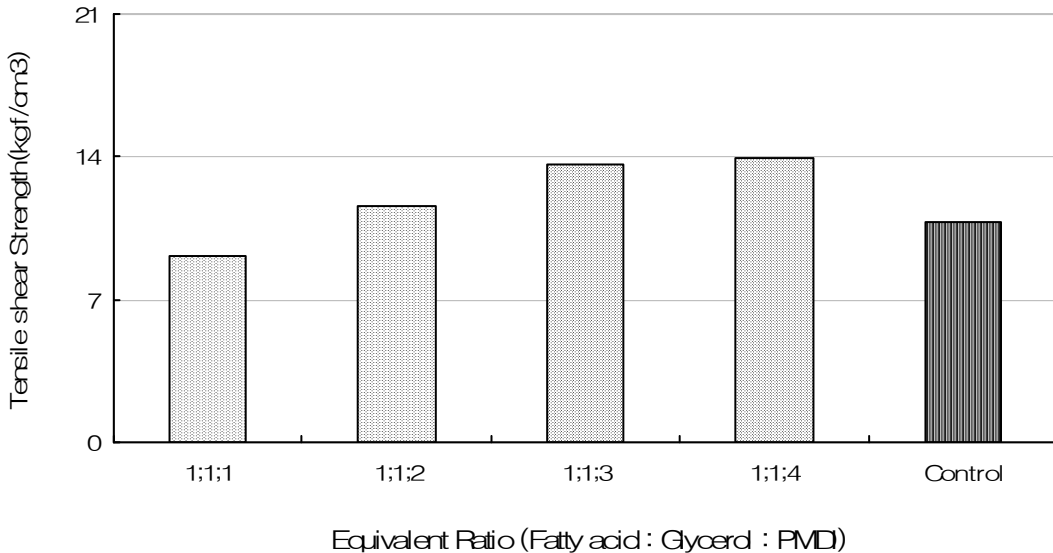


그림 24. 각 혼합비별 상태접착력.

Fig. 24.에 나타난 바와 같이, 글리세롤/지방산/PMDI 접착제는 당량비 1 : 1 : 4 일 때 접착력이 가장 우수하였으며, 1 : 1 : 3, 1 : 1 : 2, 1 : 1 : 1 순으로 나타났다. 이 결과는 PMDI양이 증가할수록 접착력이 증가하는 경향을 보인 것으로, Johns(1980)는 -NCO와 목재의 -OH가 반응할 경우, 폴리우레아 복합물이 생성되어 우수한 접착력을 보였다고 보고하였다. 이와 함께 강 등(2001)의 실험에서 PMDI의 양을 증가시킴으로 인해서 접착력이 증가하는 경향을 보인다고 보고하여 본 연구결과와 동일한 경향을 보였다.

전반적으로 글리세롤/지방산/PMDI 접착제가 요소-멜라민 접착제보다 상태접착력에서 우수하게 나타났다.

2) 준내수접착력

내수접착력을 측정된 결과는 Fig. 25와 같았다. 글리세롤/지방산/PMDI 접착제는 당량비 1 : 1 : 4 일 때 접착력이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 1 : 1 : 3, 1 : 1 : 2, 1 : 1 : 1 순으로 나타났다. 이러한 경향은 상태접착력과 유사한 결과라고 판단된다. 반면, 요소-멜라민 접착제는 더욱 우수한 접착력을 나타냈다. 이는 멜라민에 의한 영향으로, 멜라민은 화학구조 특성상 포름알데히드와 반응성이 높고 내수성이 우수하므로 나타난 결과라 판단된다.

이와 함께 Vick 등(1998)은 일액형 폴리우레탄 접착제를 이용하여 접착력을 측정된 결과, 내수접착력은 상태접착력의 36~38%로 각각 나타났다고 보고하였으나, 본 실험에서는 36~46%로 나타남으로서 식용유에서 분리되는 지방산, 글리세롤을 접착제의 원료로 이용할 경우, 우레탄접착제보다 다소 내수성이 향상되는 경향을 보일 수 있을 것이라 판단된다.

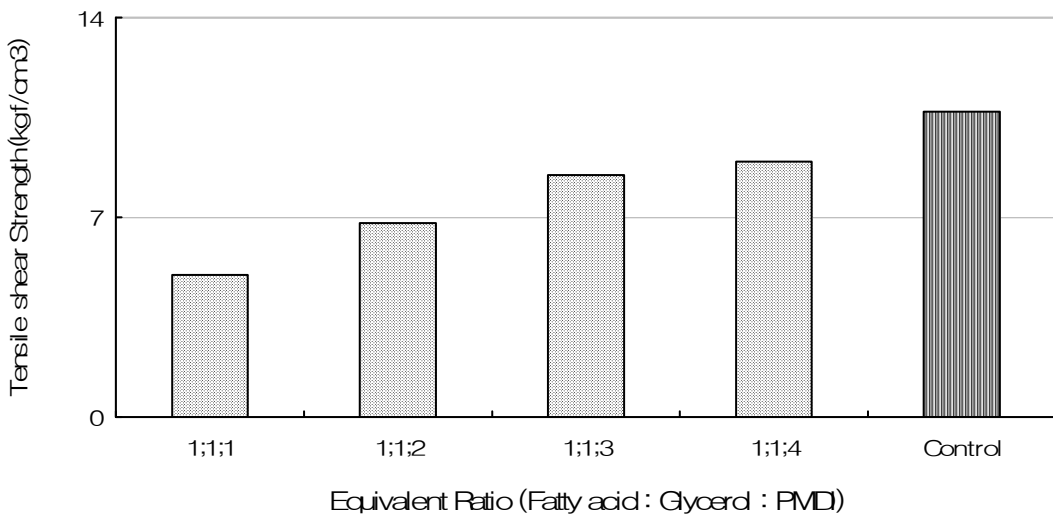


그림 25. 각 혼합비별 준내수접착력.

3) 내수접착력

본 시험의 결과는 Fig. 26.과 같다. 글리세롤/지방산/PMDI 접착제의 전반적인 경향은 앞서 언급한 2.1, 2.2의 경향과 동일하게 나타났으며, 1 : 1 : 4에서 KS 기준치(7kgf/cm²)를 상회하는 접착력을 보였다.

이러한 결과는 長井(1997)의 보고에서 목재를 이소시아네이트에 함침시켜 침투거동을 진동분광법으로 조사한 결과, 기건재의 이소시아네이트의 침투에는 수분의 영향이 가장 크며 침투시 수분과 반응이 일어난다고 하였으며, 松木 등(2000)은 PMDI 접착제로 MDF를 제조하여 미반응 -NCO를 적외선 분광법으로 조사한 결과, 미반응 -NCO와 목재 수분 및 -OH의 반응이 일어난다고 한다. 따라서 이는 반복끓임시험 조건상 접착제내 미반응 -NCO와 수분과의 반응에 의한 접착력 증가라 판단된다.

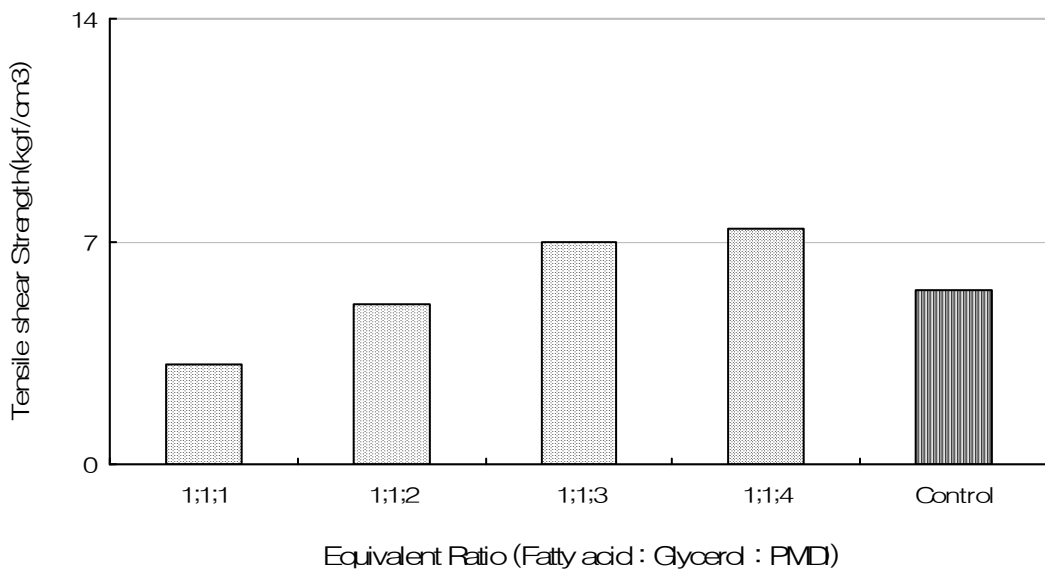


그림 26. 각 혼합비별 내수접착력.

4) 침지박리접착시험

KS F 3101 침지박리접착력 시험방법(내수, 준내수, 비내수)에 의거한 PMDI와 글리세롤/지방산 접착제의 침지박리시험을 실시한 결과, 박리현상은 나타나지 않았다.

5) 포름알데히드 방출량

글리세롤/지방산/PMDI 접착제는 비포름알데히드계 접착제로서 포름알데히드 방출량은 0.18mg/l 였으며, 요소-멜라민 접착제는 포름알데히드계 접착제로서 포름알데히드 방출량은 8.5854mg/l 로 나타나 KS기준치(KS F 3101, 5~7mg/l 이하)를 상회하는 결과를 보였다.

이러한 결과는 Ball(1981)이 이소시아네이트 접착제로 플레이크보드를 제조할 경우, 내수성 및 물성이 향상되었으며 포름알데히드가 방출되지 않았다고 보고한 바와 같았다.

마. 플레이크보드의 물성

1) 플레이크보드 제조를 위한 유화형 접착제 제조

본 연구과제에서 제조한 당량비 1 : 1 : 4(지방산 : 글리세롤 : PMDI)의 접착제의 경우, 각 원료를 혼합한 후 발열반응이 나타났으며 앞서 겔화시간에 나타난 바와 같이 급속한 반응을 보여 이와 같은 접착제로는 판상재를 제조 할 수 없었다. 이와 관련하여 Adams(1980)는 유화형으로 제조할 경우 접착제 사용량 감소, 물성증가, 접착제 보존기간 연장 등의 장점을 가지고 있다고 보고하였다. 이에 상온에서 안정적이며 점도와 보존성, 물 혼화성을 고려하여 유화형 접착제를 제조하였다.

이를 위하여 폐식용유 접착제에 계면활성제를 이용, 유화가 용이하도록 하였다. 계면활성제는 제조된 접착제 유화시, 물에 의한 유화반응을 증대시키고자 사용하였다. 계면활성제는 ether계열의 제품으로 수분함량 최대 0.5%, pH 5.0~7.5, 비중 1.09~1.11(30℃)이며 적정 사용량은 접착제 중량대비 6~8wt%으로 본 과제에서는 접착제 양의 6wt%를 첨가하여 교반속도 1,000rpm으로 혼합하였다. 유화형 제조방법은 Fig. 27과 같다.

이와 같은 과정으로 제조된 유화형 접착제는 물 혼화성을 증대시키고 반응속도를 저하시켰으며 물과의 혼화가 용이하였다. 그리고 제조 후 접착제를 용기에 보관하였으며 상온 상태로 저장안정성을 조사한 결과 10일 이상 안정성을 유지하였다.

물 혼합에 대해서, 미국 goldboard development corporation(2000)에서는 화학양론적인 이소시아네이트기와 물 혼합비는 16 : 1이라 하였다. 그러나 Galbraith 등(1984)은 물과의 혼합비를 50 : 50부터 5종의 비율로 구분하여 점도변화를 조사하였으며, 齊藤 등(1985)은 물과의 혼합비를 7종의 비율로 구분하여 플레이크보드를 제조하고 휘성질을 조사한 결과, EMDI와 물을 56 : 44로 혼합할 경우 가장 우수한 휘성질을 보였다고 보고하였다. 이에 본 연구에서는 경제성을 고려하여 접착제와 물 혼합비를 50 : 50으로 하여 상온에서 혼합·유화하였다.

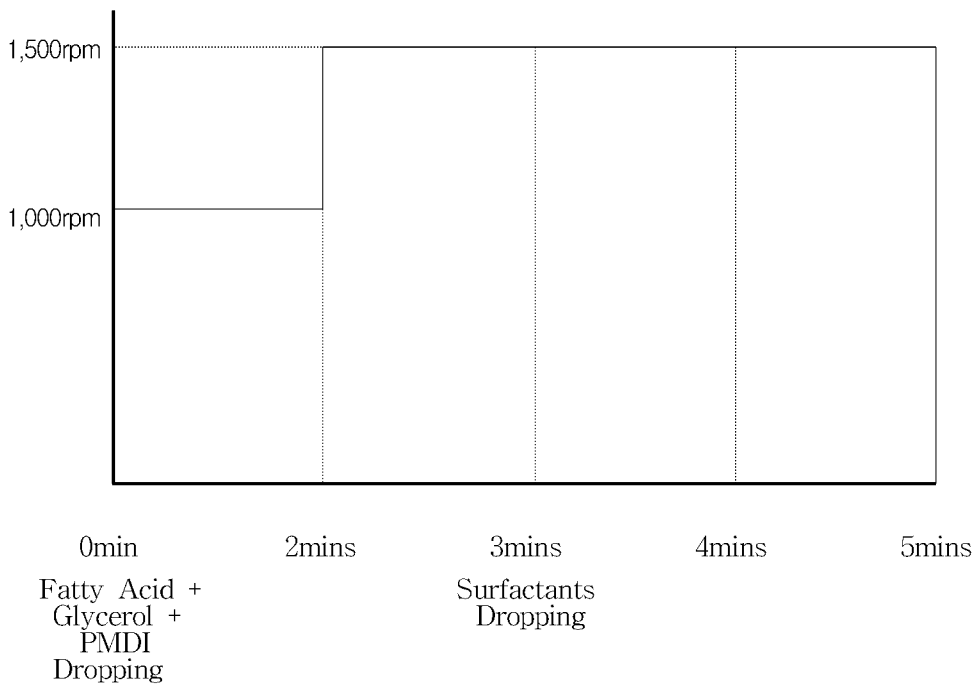


그림 27. 유화형 접착제 제조.

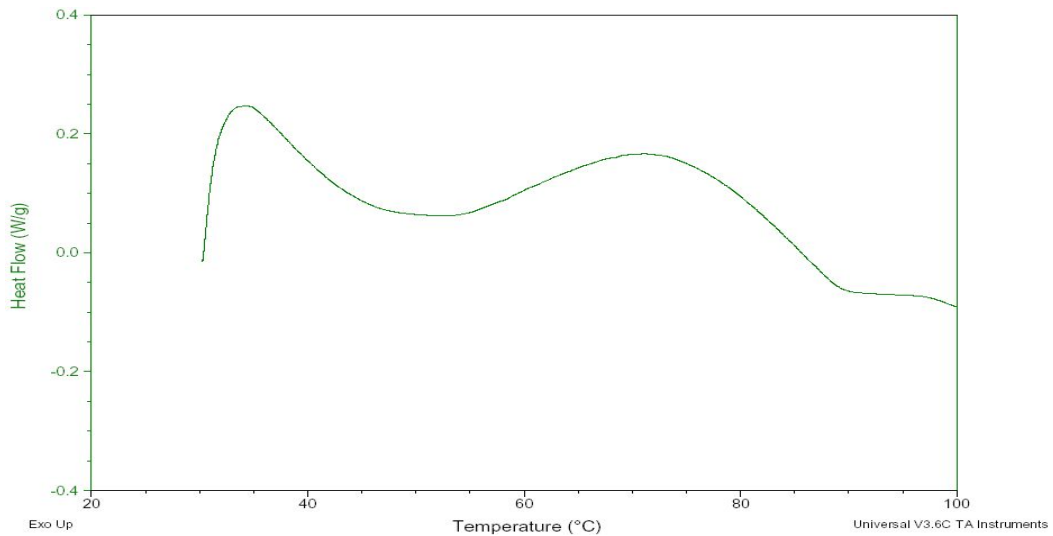


그림 28. 물과 혼합된 유화형 접착제의 경화온도(당량비 1 : 1 : 4).

물과 혼합하여 겔화시간을 측정한 결과, 20분이 걸렸다. 이를 DSC를 이용하여 경화온도를 측정한 결과, 54.85°C에서 발열피크가 나타났으며 73.06°C에서 발열반응이 나타났다. 이와 관련하여 Wendler 등(1995)은 NMR(nuclear magnetic resonance)을 이용하여 이소시아네이트 경화 반응 조건을 조사한 결과, 저온에서 화학결합이 이루어질 경우 50%이상이 요소결합을 하고 있으며 뷰렛결합은 고온에서 형성되었다고 보고하였다.

이와 같은 열적 성질을 가진 접착제를 이용하여 표 10의 조건에 따라 플레이크보드를 제조하였다. 이때 열압온도는 플레이크의 함수율을 고려하여 150°C로 고정하여 열압을 실시하였다.



사진 6. 유화형 접착제로 제조된 플레이크보드.

2) 밀도와 함수율

제조된 플레이크보드의 밀도와 함수율은 그림 29과 30에 나타난 바와 같다. 밀도와 함수율 측정은 열압 후 20℃, 습도 65%에서 7일간 방치한 후 실시한 결과, 각 플레이크 함수율 및 접착제 도포량별에 따라 0.62~0.77g/cm³의 범위로 나타났다. 전반적인 경향을 볼 때, 플레이크 함수율이 증가함에 따라 전반적으로 밀도가 높아지는 경향을 보였다. 이는 밀도 변화가 접착제 도포량보다는 파티클의 함수율에 따라 변화가 있는 것으로 판단된다. 이에 반해 밀도에서는 접착제 도포량의 증가에 따른 밀도변화는 나타나지 않았다.

반면 측정된 함수율에서는 파티클의 함수율이 증가할수록 플레이크보드의 함수율은 증가하는 것으로 나타났다. 이와 관련하여 Chelak 등(1991)은 초기함수율과 열압 후 함수율을 조사한 결과, 초기함수율이 증가할수록 열압 후 함수율도 증가하였으며 이러한 보드의 고함수율을 유지하는 것은 치수안정성이 증가되는 원인이라고 보고하여 본 실험결과와 동

일한 경향을 보였다. 따라서 본 결과에서도 파티클의 함수율의 영향이라 판단된다. 이와 함께 밀도측정 결과와는 달리 접착제의 도포량이 증가할수록 판상재의 함수율이 증가하는 경향을 보였다. 그 원인은 유화형 접착제에 혼합되어 있는 수분과 파티클이 함유하고 있는 수분이 열압공정에서 이소시아네이트기와 반응하거나 증발하게 되는데, 이때 미반응되었거나 증발하지 못한 잔류 수분량의 양이 차이가 나기 때문에 나타난 것이라고 할 수 있다.

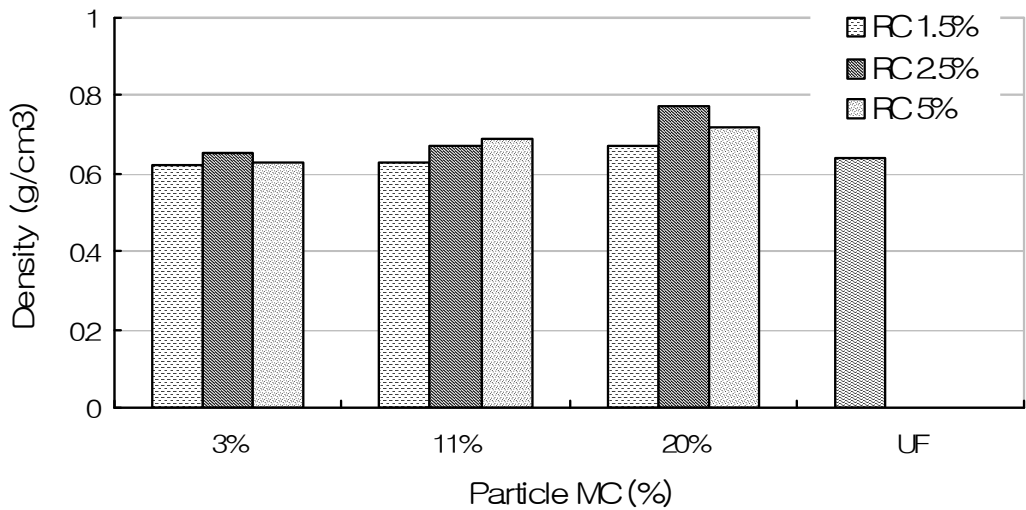


그림 29. 플레이크 함수율별 보드의 밀도 변화.

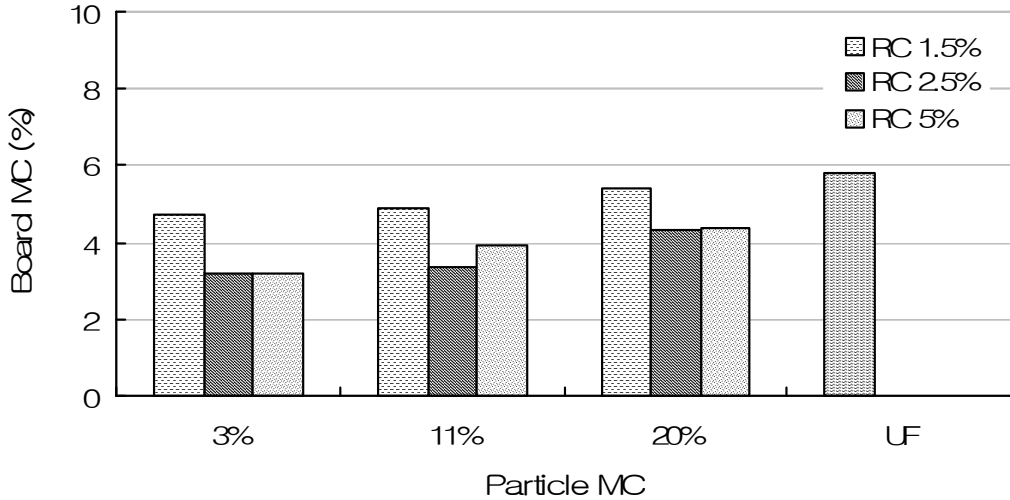


그림 30. 플레이크 함수율별 보드의 함수율.

따라서 위와 같은 결과를 고려할 때, 유화형 접착제를 이용할 경우 플레이크보드의 밀도와 함수율은 원료의 함수율과 접착제의 도포량에 따라 영향이 있음을 알 수 있었다. 이와 함께 이소시아네이트계 접착제를 적절하게 사용할 경우, 판상재 제조시 원료의 함수율을 증가시켜 판상재를 제조하므로써 건조비용 감소와 함께 치수안정성을 증대시킬 수 있는 방안이라 생각된다.

3) 휨성질

제조된 각 함수율별에 따라 접착제 도포량별 플레이크보드의 휨성질을 조사한 결과는 그림 31, 32, 33과 같다.

각 플레이크 함수율 3%, 11%, 20%일 때 플레이크보드의 휨성질은 접착제 도포량 5%일 때 가장 우수한 결과를 보였다. 이와 함께 접착제 도포량 1.5%일 때, 파티클 함수율 3%에서 11%로 증가함에 따라 휨성질이 증가하였으나 함수율 20%에서는 감소하였다. 도포량 2.5%에서는 파티클 함수율이 증가함에 따라 휨성질도 증가하는 경향을 보였으며 도포량 5%에서는 각 함수율별로 거의 유사한 휨성질을 보였다.

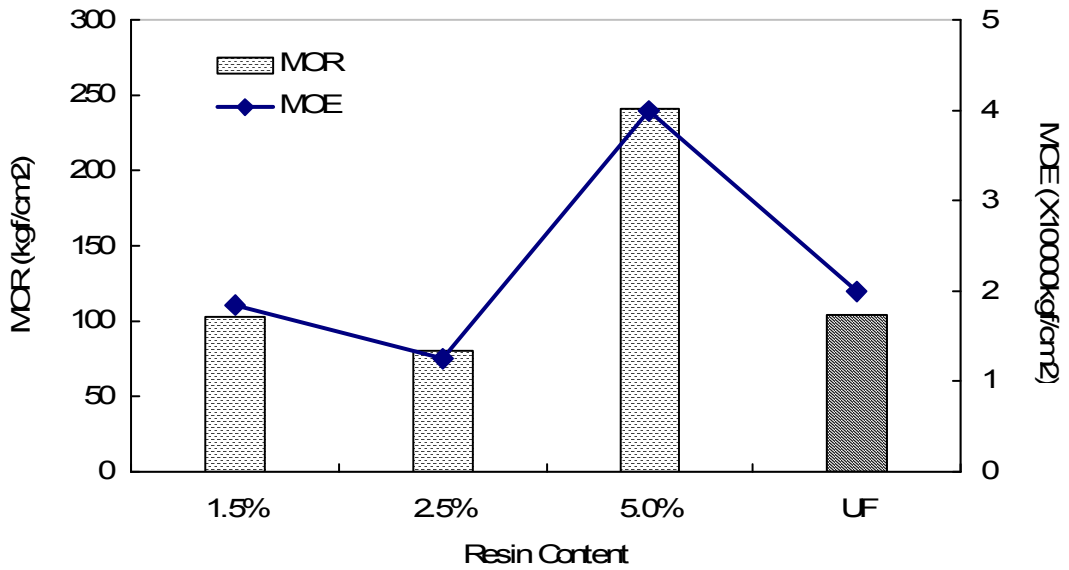


그림 31. 플레이크의 함수율별 플레이크보드의 휨성질(플레이크 함수율 3%).

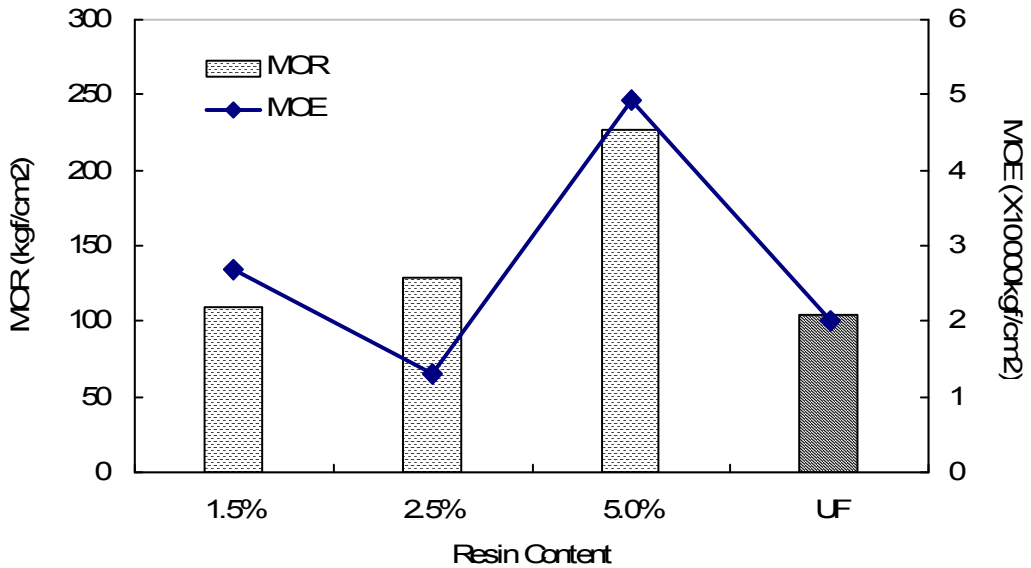


그림 32. 플레이크의 함수율별 플레이크보드의 휨성질(플레이크 함수율 11%).

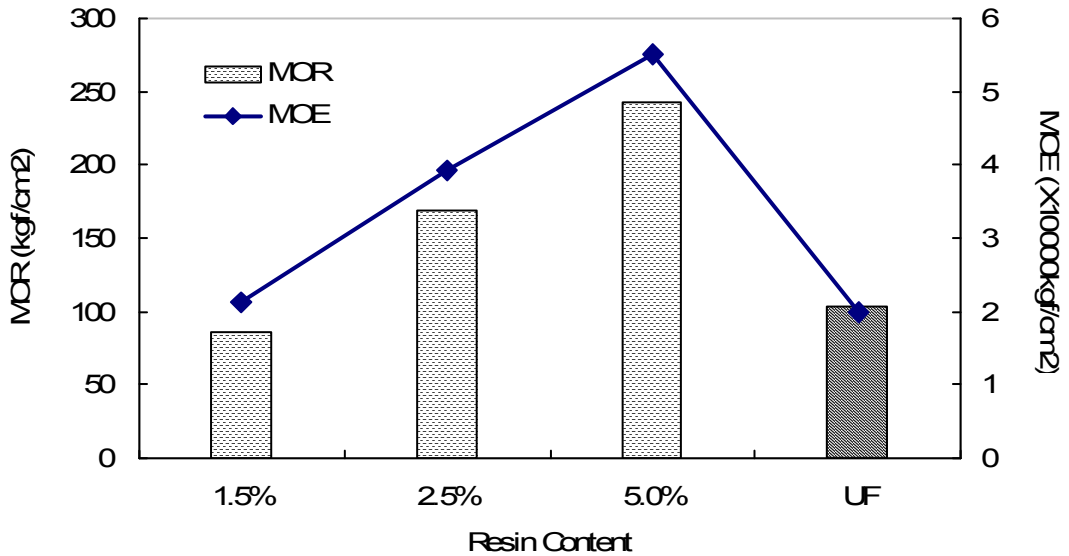


그림 33. 플레이크의 함수율별 플레이크보드의 휨성질(플레이크 함수율 20%).

이러한 결과는 접착제 경화시 파티클내 -OH기 또는 수분이 접착제내 -NCO기와 반응하여 경화되므로 실질적으로는 함수율과 이소시아네이트기 함량에 따라 그 영향이 있는 것이다. 따라서 도포량 3%의 경우에서 함수율 20%에서 휨성질이 감소하는 원인은 접착제 도포량이 작아 고함수율에서는 반응할 수 있는 이소시아네이트기가 없어 휨성질이 감소하는 것으로 생각된다. 그러나 도포량 2.5%에서는 함수율이 증가함에 따라 휨성질이 증가하는 것으로 보아 이소시아네이트기가 반응할 수 있는 -OH 또는 수분조건을 갖추어 나타난 결과라 판단된다. 이에 반해 도포량 5%에서는 도포량이 비교적 많아 접착제내 이소시아네이트기가 많아 전반적으로 높은 휨성질을 나타낸 것으로 판단된다.

이와 관련하여 McLaughlin(1981)은 MDF제조시 이소시아네이트 접착제 도포량은 목질 재료 전건중량의 3~6%정도가 적절하며 함수율 4~15%정도의 목섬유를 사용할 수 있다고 보고한 바 본 실험에서도 유사한 경향을 보였다.

4) 박리강도

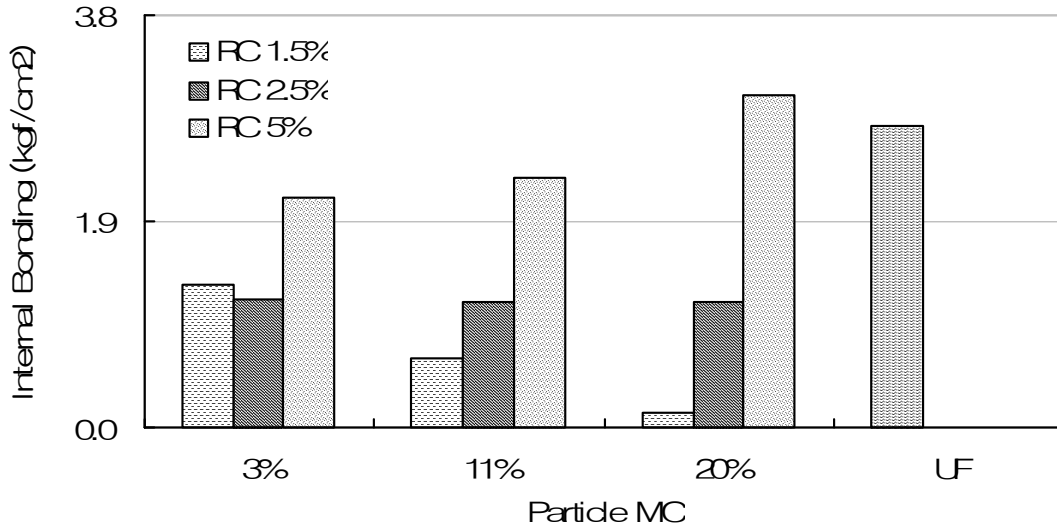


그림 34. 플레이크 함수율별 보드의 박리강도.

박리강도를 측정된 결과, 접착제 도포량 5%가 전반적으로 우수한 결과를 보였으며 함수율이 증가할수록 박리강도가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 이소시아네이트계 접착제의 특성이라 할 수 있다. 즉, 제조된 접착제내 이소시아네이트(-NCO)기 함량과 파티클내 수분이 상호 반응하여 경화되며 적합한 조건에서 결합력을 증가시켜주어 강도를 높여주게 된다. 이와 관련하여 Chelak 등(1991)은 웨이퍼 함수율을 조절하고 EMDI를 웨이퍼의 전건 무게의 5wt% 도포하여 웨이퍼보드를 제조한 후 박리강도를 조사해 본 바, 웨이퍼 함수율 9%, 11%, 13% 순으로 강도가 상승하였다고 보고하고 있어 본 실험 결과와 유사한 경향을 보였다.

반면 도포량 1.5%와 2.5%에서는 박리강도가 기준(KS F 3104 바탕파티클보드 13.0형 : 1.9kgf/cm²)이하로 나타났다. 이와 유사한 결과로 Johns 등(1982)은 douglas-fir, white-fir, red oak, hickory, loblolly pine을 함수율 4%, 10%, 18%로 조절하고 열압시간 6분, 열압온도 350°F에서 이소시아네이트 접착제를 목질재료의 전건중량에 대해 3%만 사용하여 3층 플레이크보드를 제조한 결과, 함수율 18%에서 최저 물성이 나타났다고 보고하였다. 그리고 齊藤 등(1988)은 EMDI 접착제를 이용하여 전건파티클에 수분을 첨가하여 함수율을

10%, 20%로 조정하여 파티클보드를 제조한 경우와 함수율 10%, 20%인 파티클로 파티클보드를 제조하여 박리강도를 측정·비교한 결과, 함수율이 높을수록 강도는 감소하였다고 보고하였다. 이에 반해 McLaughlin(1981)은 외장용 MDF 제조시 접착제 도포량은 목질재료 전건중량의 3~6%정도로 기존 접착제의 25~50%를 사용하며 함수율 4~15% 정도의 기건 목질재료는 충분히 사용할 수 있다고 보고하였다.

이러한 결과의 원인은 접착제 도포량에 있다고 판단된다. 유화형 접착제는 도포가 용이하며 파티클상에 접착제 도포상태가 양호할 경우 박리강도를 증가시켜 줄 수 있는 장점을 가지고 있다. 이와 함께 파티클의 함수율이 높을 경우, 접착제 사용량이 작더라도 이소시아네이트기의 함량에 높거나 접착제 도포량이 증가할 경우 강도가 증가될 수 있다. 따라서 본 실험 결과와 같이 접착제의 도포량을 증가시킨다면 박리강도를 증가시킬 수 있다고 판단된다.

5) 두께팽창율

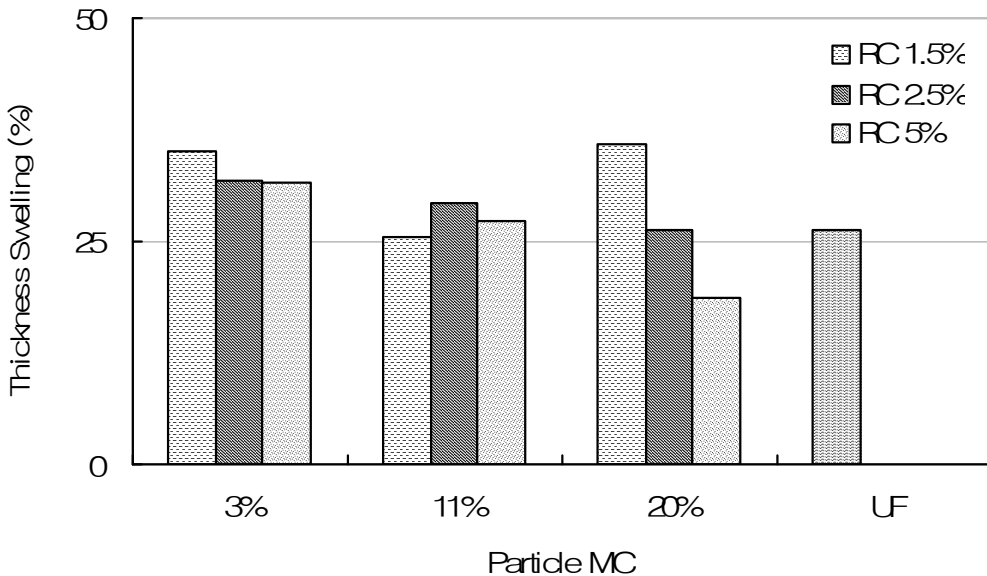


그림 35. 플레이크 함수율별 보드의 두께팽창율.

Fig. 32에 나타난 바와 같이 접착제 도포량 1.5%에서는 파티클 함유율 3%의 두께팽창율은 35.17%였으며 11%에서는 25.48%, 20%에서는 35.75%로 나타났다. 도포량 2.5%일 때는 파티클 함유율 3%는 31.72%, 11%에서는 29.4%, 20%에서는 26.38%였다. 도포량이 5%에서는 파티클 함유율 3%의 두께팽창율은 31.53%, 11%는 27.35%, 20%는 18.76%로 나타났다. 실험 결과 접착제 도포량 1.5%에서 파티클 함유율 20%가 두께팽창율이 증가하는 경향을 보인 것은 전반적으로 접착제 도포량이 작아 수지내 이소시아네이트기가 상대적으로 감소한 반면 파티클 함유율이 높아 이소시아네이트기의 경화조건을 고려 할 때 접착력이 감소한 결과 이는 박리강도에서 잘 나타나 있다. 따라서 저함지율과 고함수율로 인하여 두께팽창율이 증가한 것이라 판단된다.

전반적으로 파티클 함유율과 접착제 도포량이 증가할수록 두께팽창율은 감소하는 경향을 보였다. 원료 함유율에 의한 두께팽창율에 관련하여 Chelak 등(1991)은 플레이크의 함유율을 9%, 11%, 13%, 15%로 조절하여 플레이크보드를 제조하였을 때, 함유율 15%에서 두께팽창율이 가장 낮다고 보고하였는 바, 본 실험의 결과와 유사한 범위에서 그 경향을 보였다. 이와 함께 접착제 도포량이 증가함에 따라 두께팽창율이 감소하는 것은 도포량이 증가할수록 접착제내 이소시아네이트기의 양이 증가하게 되므로 파티클의 함유율이 증가하게 되면 이소시아네이트기의 반응이 증가하므로써 접착력이 증가하여 두께팽창율이 감소하는 것으로 생각된다.

6) 포름알데히드 방출량

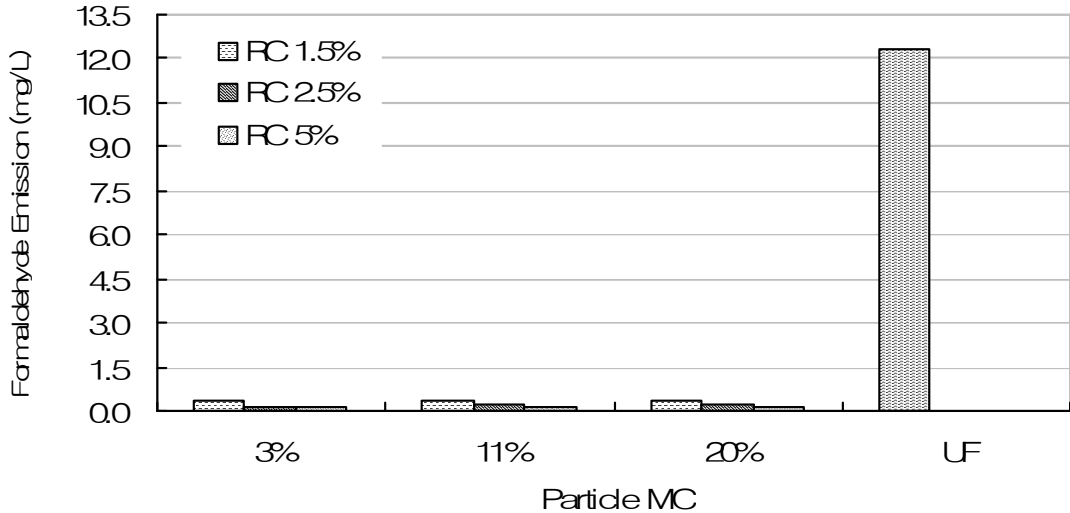


그림 36. 플레이크 함수율별 보드의 포름알데히드 방출량.

제조된 각 플레이크 함수율별, 접착제 도포량별 플레이크보드의 포름알데히드 방출량은 접착제 도포량별로 플레이크 함수율이 3%일 때 0.355~0.397mg/l, 11%일 때는 0.161~0.232mg/l, 20%에서는 0.161~0.158mg/l로 전반적으로 함수율이 증가할수록 증가하는 현상을 보여 전반적으로 KS F 3104의 파티클보드 포름알데히드 방출량 기준인 E₀ 수준(0.5 mg/l 이하)으로 나타났다. 이는 포름알데히드계 접착제와는 달리 폐식용유에서 생산되는 글리세롤, 지방산과 접착제의 주원료로 PMDI가 비포름알데히드계로써 포름알데히드 방출량이 현저히 낮아 기존의 아민계 접착제와 비교 할 때 많은 차이를 보여주고 있다.

이와 함께 파티클의 함수율과 접착제 도포량이 증가할수록 포름알데히드 방출량이 감소되는 경향을 보였다. 이러한 현상은 포름알데히드가 물에 녹는 특성이 있어 파티클 함수율이 높을 경우 포름알데히드 방출량이 감소되는 것으로 판단된다.

바. 마루판 무늬목 접착 시험

제조된 접착제(지방산 : 글리세롤 : PMDI = 1 : 1 : 4)로 각 마루대판에 무늬목을 접착

시커 마루판을 제조하였다.(사진 7, 8 참조)



사진 7. 합판마루판



사진 8. 강화마루판

1) 함수율과 밀도

각 마루대판에 무늬목을 접착시킨 후 각각의 마루판 함수율과 밀도를 측정하였다. 그 결과는 아래 표와 같다.

표 13. 각 마루판의 밀도와 함수율.

종류	밀도 (g/cm ³)	함수율 (%)
합판마루판	0.56	7.10
강화마루판	0.98	2.98

2) 침지박리접착시험

각 마루판에 접착한 무늬목의 접착력을 알아보기 위하여 KS F 3101 침지박리접착력 시험방법(비내수, 준내수, 내수)에 의거, 각 마루판의 침지박리시험을 실시한 결과, 박리현상은 나타나지 않았다. 그러나 대조구에서는 준내수 6mm, 내수 16mm가 박리되어 이소시아네이트 프리폴리머 접착제가 접착성이 우수한 결과를 보였다. 강화마루판은 대판의 특성상 제외하였다.

표 14. 각 마루판의 침지박리접착력.

구분	합판마루판	
	폐식용유 접착제	요소-멜라민 접착제
비내수(mm)	0	0
준내수(mm)	0	6
내수(mm)	0	16

3) 평면인장강도 시험

평면인장강도를 측정한 결과, 강화마루판에서는 10.27kgf/cm²였으며 대조구는 13.38kgf/cm²로 나타났다. 합판마루판은 9.48kgf/cm², 대조구는 14.71kgf/cm²의 강도를 보였다. 특히, 강화마루판의 경우 대판이 아민계 포름알데히드 수지를 이용함으로써 열압시 강화마루대판 표면의 아민 성분과 이소시아네이트가 반응하므로써 접착성을 촉진시켜 평면인장강도가 증가한 것으로 보여진다.

전반적으로 평면인장강도는 KS 기준(4kgf/cm²)을 상회하였다.

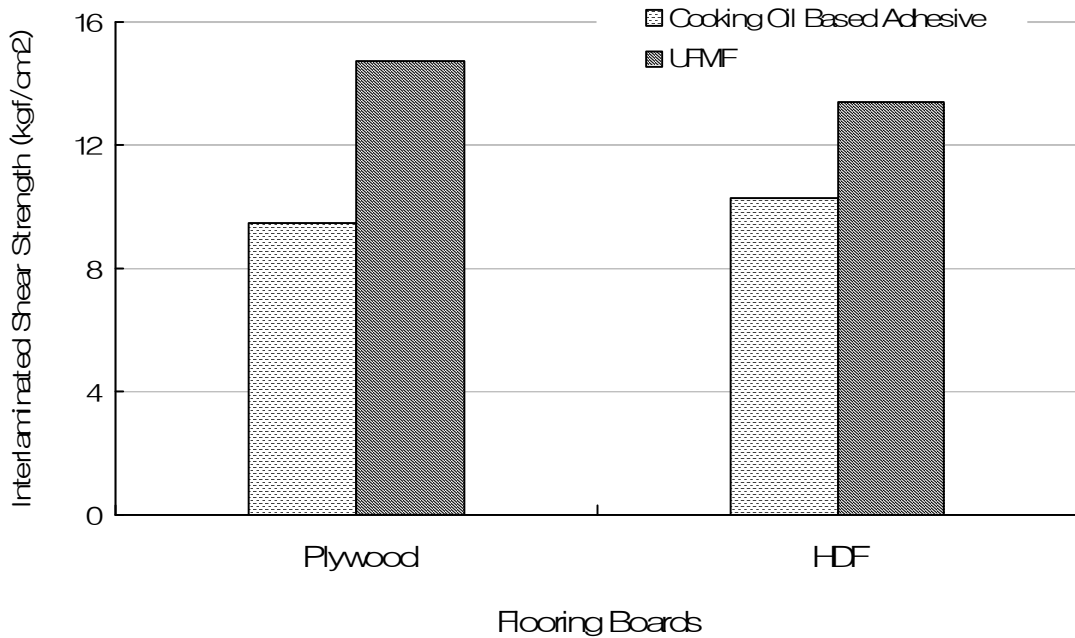


그림 37. 무늬목 접착 마루판의 평면인장강도.

4) 포름알데히드 방출량

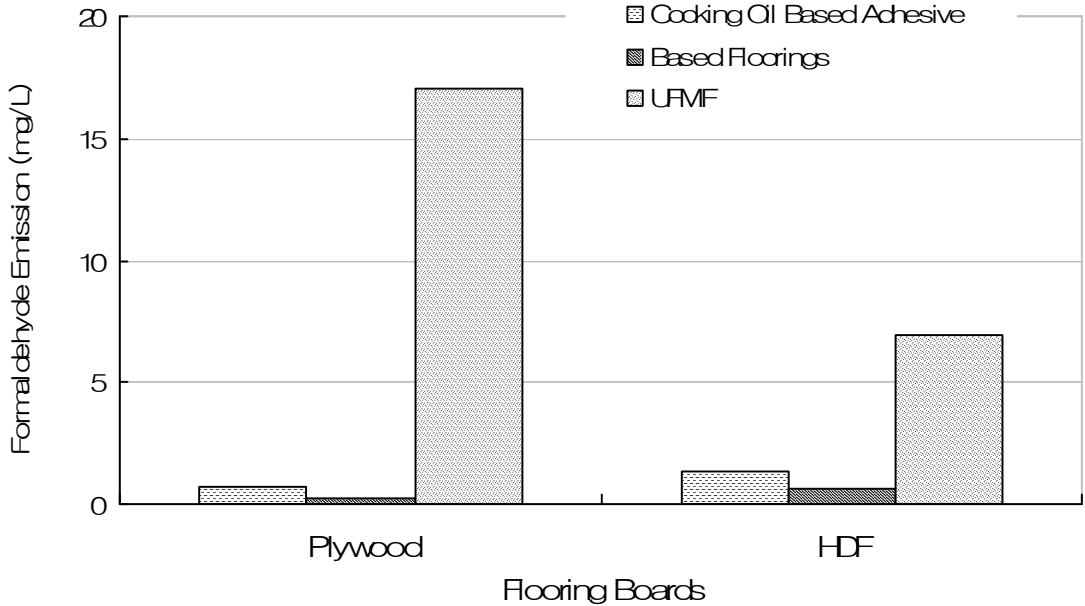


그림 38. 각 마루판의 포름알데히드 방출량.

포름알데히드 방출을 측정한 결과, 무늬목을 접착한 강화마루판의 포름알데히드 방출량은 1.3587mg/l로 나타났으며 대판은 0.6549mg/l, 대조구의 포름알데히드 방출량은 6.9595mg/l였다. 합판마루판에서는 무늬목을 접착한 후 그 양은 0.6994mg/l, 대판은 0.2116mg/l, 대조구의 양은 17.0149mg/l이었다. 특히, 강화마루판에서는 열압처리시 포름알데히드 방출량이 증가하는 경향을 보여 열압시 방출되는 포름알데히드 가스에 의한 방출량의 증가가 그 원인이라 판단된다. 합판마루판은 대판이 페놀수지로 제조되어 포름알데히드 방출량이 강화마루판에 비해 낮게 나타났다. 각 마루판을 대조구와 비교할 때, 복합마루판에서는 시제품이 5배 높게 나타났으며 합판마루판은 24배 높게 방출되었다.

제 3 항 결 론

1. 접착제 물성을 조사한 결과, 점도와 pH는 PMDI와 글리세롤/지방산을 각 당량별 혼합시 발열반응에 의한 온도상승과 함께 경화반응이 일어나 정확한 점도와 pH 측정이 불가능하였다. 물혼화성은 고속교반(+3000rpm)시에는 물혼화성이 양호한 것으로 보였으나 교반이 정지되고 일정시간 후 층 분리현상이 나타났다. 보존성은 혼합비율과 교반조건 등에 따라 차이는 있었으나 전반적으로 PMDI와 글리세롤/지방산이 혼합되었을 경우, 대부분 10~30분 후 발열반응과 함께 경화반응이 나타났다. 그러나 혼합 전 모든 원료는 충분한 저장 안정성을 가지고 있었다. 겔화시간은 당량비 1 : 1 : 2, 1 : 1 : 3, 1 : 1 : 4, 1 : 1 : 1 순으로 나타났으며, 경화시간은 당량비 1 : 1 : 2, 1 : 1 : 1, 1 : 1 : 3, 1 : 1 : 4 순으로 나타났다. 특히 1 : 1 : 3과 1 : 1 : 4의 경우는 경화시간이 다른 당량비에 비해 훨씬 길어졌다.
2. 접착 성능은 두가지 방법으로 조사하였다. 첫 번째 방법은 글리세롤/지방산 비율 고정, PMDI 비율 다양화하여 시험한 결과, 지방산, 글리세롤, PMDI의 각 혼합비율 1 : 1 : 4일 때 가장 우수하게 나타났다. 두 번째 방법은 PMDI 고정, 글리세롤/지방산 비율 다양화하여 접착제를 제조하여 접착시험을 실시한 결과, 지방산 : 글리세롤 : PMDI = 1 : 1 : 4 일 때 역시 가장 우수한 것으로 나타났다. 침지박리접착시험에서는 PMDI와 글리세롤/지방산 접착제의 침지박리시험을 실시한 결과, 박리현상은 나타나지 않았다. 포름알데히드 방출량은 0.18mg/l 였으며 요소-멜라민 접착제는 포름알데히드계 접착제로서 포름알데히드 방출량은 8.5854mg/l 로 나타나 KS기준치(5~7mg/L)를 상회하는 결과를 보였다.
3. 제조한 접착제를 유화형으로 변형시켜 경화온도를 측정 한 결과 73.06℃로 나타났다. 이 접착제의 도포량을 전건과티클 무게의 1.5%, 2.5%, 5%(접착제 고형분 50%)로 하여 플레이크 함수율별로 플레이크보드를 제조한 결과, 박리강도는 각 플레이크 함수율에서 접착제 도포량 5%일 때 가장 우수하였으며 두께팽창율은 플레이크 함수율 20%일 때 접착제 도포량 5%에서 가장 우수하였다. 휘성질 과티클 함수율 20%, 접착제 도포량 5%가 가장 우수하였다. 포름알데히드 방출량은 전반적으로 E₀ 수준으로 나타났다. 전반적으로 과티클 함수율 20%, 접착제 도포량 5% 가장 우수한 플레이크보드의 물성

을 얻을 수 있었다.

4. 각 마루판에 무늬목을 접착 시킨 후 측정된 함수율과 밀도는 강화마루판의 경우, 2.98%, 0.98g/cm³였으며 합판마루판은 7.10%, 0.56g/cm³으로 각각 나타났다. 각 마루판의 침지박리접착시험에서는 각 조건(비내수, 준내수, 내수)에서 박리현상은 나타나지 않았다. 평면인장강도 시험에서는 강화마루판이 10.27kgf/cm²였으며 대조구는 13.38kgf/cm²로 나타났다. 합판마루판은 9.48kgf/cm², 대조구는 14.71kgf/cm²의 강도를 보였으며 전반적으로 평면인장강도는 KS 기준(4kgf/cm²)을 상회하였다. 포름알데히드 방출량에서 강화마루판의 포름알데히드 방출량은 1.3587mg/l 로 나타났으며 대판은 0.6549mg/l , 대조구의 포름알데히드 방출량은 6.9595mg/l 였다. 합판마루판에서는 무늬목을 접착한 후 그 양은 0.6994mg/l , 대판은 0.2116mg/l , 대조구의 양은 17.0149mg/l 이었다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 목표달성도

구 분	목 표 달 성 도	
	작 안 사 항	연 구 결 과
1 차 년 도	<ul style="list-style-type: none"> ○폐식용유 분리·정제 확립 ○폐식용유의 가수분해 최적화 정립 ○폐식용류의 화학적 변형 ○MDI와의 기초연구 ○촉매, 첨가제와의 반응 최적 조건 확립 ○접착제의 물성 조사 ○접착조건 구명 ○접착성능 분석 	<ul style="list-style-type: none"> -분리·정제 방법 확립 -가수분해 방법 정립 -MDI에 의한 화학적 변형 가능 -당량별 FT-IR, DSC 분석 -당량별 FT-IR, DSC 분석 -보존성 및 물혼화성 문제 (해결 방안 : 유화방법) -지방산:글리세롤:PMDI=1 : 1 : 4 -KS F 3101 기준 이상
2 차 년 도	<ul style="list-style-type: none"> ○대량생산을 위한 폐식용유의 분리정제 및 가수분해의 최적화 조건 확립 ○MDI와 지방산/글리세롤의 정량적 관계 확립 ○첨가제와의 정량적 관계식 정립 ○파티클보드 제조를 위한 최적 접착 조건 조사 ○파티클보드 물성 시험 ○친환경 파티클보드의 물성 비교 	<ul style="list-style-type: none"> -분리 정제 효율 95% 이상 지방산 수율 90%이상 -지방산 : 글리세롤 : PMDI = 1 : 1 : 2 우수 (접착력 1 : 1 : 4 우수) -지방산 : PMDI = 1 : 1 우수 -파티클 함수율 20%, 접착제 도포량 5%, 열압 온도 73.06℃ 이상 -KS F 3104 기준 이상 -접착력:요소접착제와 유사, 포름알데히드 방출량 E₀

제 2 절 관련분야에 대한 기여도

현재 합판이나 각종 패널상의 목질재료 즉 PB, MDF, OSB 등의 목질보드 이용이 증가하고 있으며 이와 함께 용도와 환경에 따른 소비자의 다양한 욕구 변화에 따라 다양하게 개발되고 있다. 기존의 내장용에서 외장용과 구조용재료의 이용에 대한 욕구와 가공기술이 세계적으로 개발되고 있다. 이와 같은 목질재료의 다양한 수요와 이용도의 변화에 대처하기 위해서는 먼저 용도에 부합하는 성능을 갖는 접착제의 개발이 필요하다.

현재 목질 판상재료의 제조에 주로 이용되고 있는 포름알데히드계 수지는 인체에 유해한 포름알데히드가 방출되고 있다. 따라서 목질재료로부터 방출되는 포름알데히드 가스의 피해를 최소화하기 위해 목질재료 제조시 포름알데히드계 수지에서 비포름알데히드계 접착제로 전환하기 위한 다양한 연구와 투자가 진행되고 있다. 특히, 최근 목재용 접착제는 포름알데히드계에서 비포름알데히드계로, 단일형 접착제에서 복합형 접착제로, 용제형 접착제에서 무용제형 접착제로, 단순 접착능 보다는 기능성을 갖는 접착제로의 전환이 요구되고 있다(田村, 1985 ; 노, 2000). 이러한 경향에 가장 적합한 것이 이소시아네이트계 접착제이다.

이 이소시아네이트계 수지중 고급목이나 고함수율재의 접착에 사용되는 폴리우레탄수지는 이소시아네이트와 폴리올의 반응생성물을 유기용매로 점도 등을 조정한 유용성 수지로 목재에 적용할 경우 기존의 다른 접착제에 비해 사용량이 적고, 낮은 열압 온도와 시간 감소에도 불구하고 기존의 수지 접착제에 의해 제조된 목질접착 판상재의 물성을 유지할 수 있는 장점이 있으며, 고함수율 재료의 접착이 가능하므로 원료의 건조비용을 절감할 수 있고, 수분에 의한 치수안정성을 개선할 수 있으며, 포름알데히드가 방출되지 않는 등 많은 장점이 있다(Galbraith et al, 1985 ; Grozdits et al, 1987).

그러나 2000년도 국내 접착제 가격을 볼 때, 요소수지 350~450원/kg, 멜라민수지 800~900원/kg, 페놀수지 700~900원/kg 정도였다. 반면 폴리우레탄 접착제의 원료인 PMDI는 1,500~1,600원/kg이며 폴리올은 3,200원/kg으로 고가의 원료를 이용해야하는 가장 큰 단점을 가지고 있다.

이에 본 연구과제는 이러한 문제점을 개선하기 위하여 폐기물인 폐식용유로부터 폴리올 대체물질로서 그 가능성을 알아보았다. 그 결과 폐식용유에서 얻을 수 있는 글리세롤과 지방산은 폴리우레탄 접착제의 원료로서 가능성을 찾을 수 있었다. 위와 같은 결과로 목재산업에 다음과 같은 기여를 할 수 있으리라 판단된다.

1. 기술적 측면

- 폐식용유의 재활용 기술 개발
- 폐식용유와 MDI를 이용한 친환경 천연 비포름알데히드 접착제 제조 및 접착기술의 다양화
- 다양한 기능성 접착제 제조기술 개발에 따른 다양한 용도의 기능성 판상재 개발
- 이종 물질과의 결합능에 따른 각종 복합물질 생산

2. 경제·산업적 측면

- 폐식용유를 재활용함으로써 고가의 고분자 물질 대체 효과 및 생산비 절감으로 경제성 향상
- 천연물에 의한 비포름알데히드 접착제 제조기술 개발로 국내 목재산업의 활성화 및 국가경쟁력 증대
- 환경오염물질인 폐식용유의 재활용으로 폐기오염물질 처리비용 절감
- 천연 생분해성 원료에 의한 저가의 비포름알데히드 접착제 생산으로 목질제품의 가격 안정화

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구과제는 폐식용유를 이용하여 이소시아네이트계 접착제의 원료인 폴리올을 대체하고자 함이다. 연구결과는 폐식용유를 전처리하고 이를 분해하여 글리세롤과 지방산을 얻을 수 있었으며 글리세롤은 폴리올을 대체할수 있는 물질로, 지방산은 PMDI와 글리세롤의 반응시 촉매로의 역할을 할 수 있는 것으로 나타났다. 이와 함께 적정 혼합비율은 당량비로 1 : 1 : 4일 때 가장 우수한 접착력을 발휘하였다. 그러나 접착제의 물성에 따른 작업성과 보존성에 문제가 있었으며 파티클보드 제조에는 부적합하여 접착제의 변성을 요하였다.

이에 본 연구과제 수행 중, 접착제의 변성에 대한 연구를 수행하였으며 가장 적절한 방법으로 유화(Emulsification)에 대한 연구를 실시하여 적합한 유화방법을 선정하였으며 그에 따라 각 원료의 혼합비율 1 : 1 : 4로 접착제를 제조하여 유화시키고, 경제성을 고려하여 이를 물과 혼합하여 사용하여 플레이크보드 제조에 적용하여 그 가능성을 찾을 수 있었다.

본 연구과제는 폐자원의 활용 및 기존 물질의 대체자원으로서 그 활용 가치는 높다고 하겠다. 기존의 폴리올은 폴리우레탄산업과 함께 도료산업, 건축용 소재 관련 산업 등 다양한 업종에서 이용하고 있으며 이와 같은 시장은 앞으로도 계속 늘어날 전망이다. 따라서 본 연구과제를 통하여 다양한 산업의 접목과 함께 목재산업에도 많은 영향을 미칠 수 있으리라 판단된다. 특히 접착제의 유화방법 정립으로 보존성과 안정성, 물혼화성을 가진 다양한 접착제의 제조가 가능하며 기능성을 부여할 수 있게 되었다. 그리고 최근 환경문제와 실내환경에 대한 관심 집중으로 목재 산업은 포름알데히드와 VOC 방출문제와 관련하여 다가올 법적 규제에 따른 수입 목질제품의 증대와 국내 목재산업의 침체를 막기 위하여 다양한 해결방안을 모색중에 있다. 이에 학·연·산에서 다양한 연구를 수행 중에 있으며 본 연구결과를 바탕으로 현장 적용에 대한 연구를 진행한다면 국제경쟁력을 갖출 수 있으리라 판단된다.

본 연구결과를 바탕으로 활용할 수 있는 방안은 다음과 같다.

1. 폐식용유에 의한 접착제 제조시 기존의 포름알데히드 방출 문제 해결로 다양한 내장용 친환경 목질제품 생산
2. 폐식용유 접착제의 자체 브랜드화
3. 접착제의 기능화 및 그에 따른 기능성 판상재 제조
4. 생분해성 재료에 의한 화학가공 목재의 개발
5. 폴리우레탄산업에서의 폴리올 대체 및 생분해성 폴리우레탄폼 개발
6. 도료산업의 저가의 원재료 전환 및 생분해성 도료 제조

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 현재 폐식용유에 관한 연구중 최대 관심을 끌고 있는 연구는 유럽을 비롯한 여러 선진국에서 다양하게 이루어져온 천연디젤유로의 이용이다. 이는 폐식용유가 천연물로 이루어져 있어 생분해성 물질로서 기존의 석유자원에서 얻었던 디젤유를 폐식용유로 대체, 화학적 처리에 의한 천연 디젤유로 전환시키려 하는 연구들이 수행 중이었으며 이미 실용화 단계에 와 있었다.

실제 연료로서의 그 효율성이 우수하며 연소시 자연분해되어 기존의 디젤유보다 공기오염을 줄일 수 있는 방안으로 여러 유럽국가에서 관심을 가지고 연구가 추진 중에 있다.

- 이미 제품화된 것으로 천연도료가 세계적으로 이용되고 있다. 천연도료는 여러 종류의 식물 종자나 열매 또는 수피 등에서 추출된 식물성 기름과 염료를 이용하여 다양한 종류의 도료를 생산하고 있었으나 고가(高價)로 극히 일부에서 이용되고 있었다.
- 미국의 경우, 콩과 옥수수의 생산량이 많아 그에 다른 이용방안을 다각도로 모색하고 있다. 특히, 콩과 옥수수에서 얻을 수 있는 원료의 이용방안에 관하여 다양한 연구가 모색되어지고 있다.

제 7 장 참고문헌

1. Adams, Alan D.. 1980. Emulsifiable MDI isocyanate binder for particleboard and wafweboard. Proceedings of 14th Washington State University International Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 195~205
2. Adams, Alan D.. 1981. Full scale production of waferboard with emulsifiable isocyanate binder. Proceedings of 15th Washington State University International Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 241~254
3. Andrew, Go. 1988. New developments in waferboard/OSB resin technology. Proceedings of 22nd Washington State University Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 205~229
4. Bailey, F. E. Jr.; F. E. Critchfield. 1981. A reaction sequence model for flexible urethane foam. ACS Symposium Series 172. pp127~147.
5. Ball, G. W.. 1981. New opportunities in manufacturing conventional particleboard using isocyanate binder. Proceedings of 15th Washington State University International Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 265~285
6. Baumann, Melissa G. D.; Stuart A. Batterman; Guo-Zheng Zhang; Anthony H.Conner. 1995. Analysis of volatile organic chemical emissions from particleboard. Wood Adhesives 1995. Proceedings of a Symposium Sponsored by USDA Forest Service Forest Products Laboratory and The Forest Products Society. proceeding No.7296 : 215~219

7. Broline, Bruce M.; Tom C. Holloway; Chris J. Moriarty. 1995 Effects of selected variables on VOC emissions of UF bonded composite panels during hot pressing. Wood Adhesives 1995. Proceedings of a Symposium Sponsored by USDA Forest Service Forest Products Laboratory and The Forest Products Society. proceeding No.7296 : 97~103
8. Buckman, R. E. 1985. Reseach priorities for the 21st century forest products. Forest Prod. J. 35(10) : 14~16
9. Calve, L. R.; J. A. Shields; L. Blanchette; J. M. J. Frechet. 1988. A practical lignin-based adhesive for waferboard/OSB. Forest Prod. J. 38(5) : 15~20
10. Chelak, William; W. H. Newman. 1991. MDI high moisture content bonding mechanism, parameters, and benefits using MDI in composite wood products. Proceedings of the 25th Washington State University International Particleboard/Composite Materials Symposium., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 205~229
11. Deppe, Hans-Joachim. 1977. Technical progress in using isocyanate as an adhesive in particleboard manufacture. Proceedings of 11th Washington State University Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 13~31
12. Dix, Brigitte; Rainer Martutzky. 1989. Modification of diisocyanate-based particleboard and plywood glues with natural polymers : polyphenol, carbohydrates and proteins. Adhesives from renewable resources, ACS symposium series 385 : 229~241
13. Dunn, Larson B. Jr.; Larry P. Karcher; Susan L. Majewski. 1995. The use of soy oligosaccharides and other soybean materials in southern yellow pine plywood

- adhesives. Wood Adhesives 1995. Proceedings of a Symposium Sponsored by USDA Forest Service Forest Products Laboratory and The Forest Products Society. proceeding No.7296 : 151~154
14. Ellingson, G. Peter. 1985. Production of isocyanate bonded particleboard. Proceedings of the 19th Washington State University International Particleboard/Composite Materials Symposium., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 277~300
 15. Ellis, W. Dale. 1993. Pyrolysis, leach resistance, hygroscopicity, and decay resistance of wood treated with organophosphorus esters in combination with isophorone diisocyanate. Wood and Fiber Science, 25(3) : 236~241
 16. Fiore, Joseph ,III. 1988. Durability and creep of PMDI-bonded structural composite board. Proceedings of the 22nd Washington State University International Particleboard/Composite Materials Symposium., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 183~202
 17. Gallagher, J. A.. 1982. Urethane bonded particleboard. Forest Prod. J. 32(4) : 26~33
 18. Galbraith, C. John, Jr.. 1986. Recent developments in the full-time manufacture of all-isocyanate bonded structural composite boards. Proceedings, 20th International Particleboard/Composite Materials Symposium, T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 55~81
 19. Galbraith C. Johns, Jr.; S. C. Cohen; G. W. Ball. W. E.; G. C. Myers; M. T. Lentz; E. M. Huffaker; J. B. Saunders. 1984. Self-releasing emulsifiable MDI isocyanate : An easy approach for all-isocyanate bonded boards. Proceedings of the 17th International Particleboard/Composite Materials Symposium, T. M.

Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 263~282

20. Galbraith, C. John, Jr.; S. C. Cohen; P. R. Sutula. 1985. The use of EMDI isocyanate binders for the production of dry process hardboard. Proceedings of the 19th Washington State University Symposium International Particleboard/Composite Materials Symposium., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 301~322
21. Govott, R. L.; J. S. Morris; Wae-Jung Kim. 1988. Manufacturing planning and control in the South Korea forest industry. Forest Prod. J. 38(4) : 32~34
22. Grozdits, G. A.; Ernest K. Moss; K. P. Klapper; D. Hedquist. 1987. Urethane-bonded wood composite panels. Proceedings of the 21st Washington State University International Particleboard/Composite Materials Symposium., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 187~217
23. Johns, William E. 1980. Is there an isocyanate in your future?(Chemical aspects). Proceedings of 14th Washington State University International Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 177~184
24. Johns, W. E.; G. C. Myers; M. T. Lentz; E. M. Huffaker; J. B. Saunders. 1984. Isocyanate bonded medium density fiberboard. Proceedings of the 18th Washington State University International Particleboard/composite materials series symposium., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 101~116
25. Johns, W. E.; T. M. Maloney; E. M. Huffaker; J. B. Saunders; M. T. Lentz. 1981. Isocyanate binders for particleboard manufacture. Proceedings of 15th Washington State University International Symposium on Particleboard., T. M.

Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 213~239

26. Johns, W. E.; T. M. Maloney; J. B. Saunders; E. M. Huffaker; M. T. Lentz. 1982. The effect of species and moisture content on the bonding efficiency of polymeric MDI Isocyanate. Proceedings of 15th Washington State University International Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 71~98
27. Leitheiser, R. H.; W. E. Johns. 1983. Isocyanate/furfural blends-binders for wood composite. Proceedings, 17th International Particleboard/Composite Materials Symposium, T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 249~258
28. Liu, J. Y.; J. D. McNatt. 1991. Thickness swelling and density variation in aspen flakeboard. Wood Sci. Technol. 25 : 73~82
29. Loew, G.; H. I. Sachs. 1977. Isocyanate as a binder for particleboard. Proceedings of 11th Washington State University Symposium on Particleboard, T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 473~492
30. Marcinko, J. J.; P. L. Rinaldi; S. Bao. 1999. Exploring the physicochemical nature of PMDI/wood structural composite adhesion. Forest Prod. J. 49(5) : 75~78
31. Marcinko, J. J.; S. Devathala; P. L. Rinaldi; S. Bao. 1998. Investigating the molecular and bulk dynamics of PMDI/wood and UF/wood composites. Forest Prod. J. 48(6) : 81~84
32. Masato, Gamo. 1984. Wood adhesives from natural raw materials. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 40 : 101~126

33. McLaughlin, A.; W. J. Farrissey; L. M. Alberino; D. P. Wasezeziak. 1981. Polymeric isocyanate for medium density fiberboard. Proceedings of 15th Washington State University International Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 255~264
34. Milota, M.; J. B. Wilson. 1985. Isocyanate-polyol resin as a binder for particleboard. Forest Prod. J. 35(7/8) : 44~48
35. Nichols, Kenneth M.; Stephen C. Langseth. 1995. Control of VOC emissions from OSB press vents. Wood Adhesives 1995. Proceedings of a Symposium Sponsored by USDA Forest Service Forest Products Laboratory and The Forest Products Society. proceeding No.7296 :104
36. Nierzwicki, W.; B. Walczynski. 1990. A study of toluene diisocyanate-based polyurethanes of various isomer ratios. J. of Applied Polymer Science, 41 : 907~915
37. Pizzi, A.. 1983. Diisocyanate as wood adhesives. In : Wood adhesives chemistry and technology. pp. 289~318. A. Pizzi, ed. Marcel Dekker, INC., n. y. 364pp
38. Pizzi, A.. 1994. Diisocyanate wood adhesives. In : Advanced wood adhesives technology. pp. 273~282. A. Pizzi, ed. Marcel Dekker, INC., N. Y. 289pp
39. Pizzi, A.; J. Valenzuela; C. Westermeyer. 1993. Non-emulsifiable, water-based, mixed diisocyanate adhesive systems for exterior plywood : Part II. Theory application and industrial results. Holzforschung 47(1) : 68~71
40. Pizzi, A.; P. Tekely; L. A. Panamgama. 1996. A different approach to low formaldehyde emission aminoplast wood adhesives. Holzforschung 50(5) :

41. Pizzi, A.; T. Walton. 1992. Non-emulsifiable, water-based, mixed diisocyanate adhesive systems for exterior plywood : Part I. Novel reaction mechanism and chemical evidence. *Holzforschung* 46(6) : 541~547
42. Rowell, R. M.; J. A. Youngquist; D. McNatt. 1991. Composites from recycled materials. Proceedings of the 25th International Particleboard/composite materials symposium., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 205~229
43. Rowell, R. M.; W. D. Ellis. 1984. Reaction of isocyanates with southern pine wood to improve dimensional stability and decay resistance. *Wood and Fiber Science*, 16(3) : 349~356
44. Saunders, H. G.; F. A. Kamke. 1996. Quantifying emulsified wax distribution on wood flakes. *Forest Prod. J.* 46(3) : 56~62
45. Schneider, M. H.; J. G. Phillips. 1995. Testing of selected glues for wood polymer composite in dry and wet use. *Wood and Fiber Science*, 27(4) : 342~345
46. Skeist, Irving. 1976. Polyurethane- and isocyanate-based adhesives. *Handbook of Adhesives*. Van Norstrand Reinhold Co.: 446~464
47. Song, X. M.; Jiann-Yang H.. 1997. A study of the microscope characteristics of fracture surface of MDI-bonded wood fiber/recycled tire rubber composites using scanning electron microscopy. *Wood and Fiber Science*, 29(2) : 131~141
48. Steiner, P. R.; S. Chow ; S. Vadja. 1980. Interaction of polyisocyanate adhesive with wood. *Forest Prod. J.* 30(7) : 21~27

49. Udvardy, Otto G.. 1979. Evaluation of isocyanate binder for waferboard. Proceedings of the 13th Washington State University International Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 159~177

50. Vick, C. B.; E. A. Okkonen. 1998. Strength and durability of one-part polyurethane adhesive bonds to wood. Forest Prod. J. 48(11/12) : 71~76

51. Wendler, Steven L.; Jianwen Ni; Charles E. Frazier. 1995. Analysis of isocyanate-wood adhesive bondline using ¹⁵N CP/MAS NMR. Adhesives 1995. Proceedings of a Symposium Sponsored by USDA Forest Service Forest Products Laboratory and The Forest Products Society. proceeding No.7296 : 37~42

52. Wilson, J. B.. 1980. Is there an isocyanate in your future?-Property and cost comparisons-. Proceedings of the 14th Washington State University International Symposium on Particleboard., T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 185~193

53. Winistorfer, P. M.; W. Xu; C. M. Helton. 1996. Influence of three wax formulations and three application rates on thickness swell performance of southern pine flakeboard. Forest Prod. J. 46(3):63~67

54. Woods, George. 1987. The ICI Polyurethane Book. ICI Polyurethane. John Wiley & Sons

55. Zhuang, Ming; P. R. Steiner. 1993. Thermal reactions of diisocyanate(MDI) with phenols and benzylalcohols : DSC study and synthesis of MDI adducts. Holzforschung 47(5) : 425~434

56. Zicherman, J. B. 1975. Urethane and composite wood products : A review abd

brief research results. Forest Prod. J. 25(6) : 21~25

57. 市川 良彦, 富田文一郎, 水町 浩. 1985. ポリイソシアネートで架橋したPVAの性質. 木材學會誌, 31(3) : 186~192
58. 栗本 康司, 山内 繁, 田村 靖夫. 1999. グルードMDIとポリエチレングリコールから合成したポリウレタンフィルマの振動分光學的研究. 日本接着學會誌, 35(2) : 41~48
59. 齊藤藤市, 鈴木滋彦, 岩田 徹. 1988. EMDI結合パーティクルボードの接着性能におよぼす塗付條件の影響. 木材學會誌, 34(1) : 28~33
60. 齊藤藤市, 渡辺稔彦, 鈴木滋彦. 1985. エマルジョンタイプMDI結合パーティクルボードの接着耐久性. 木材學會誌, 31(12) : 1028~1033
61. 瀧 欽二. 1985. 水性ビニルウレタン係接着剤に関する研究(第4報)-イソシアネート化合物による木材の接着. 木材學會誌, 31(7) : 573~578
62. 瀧 欽二, 富田文一郎, 水町 浩. 1983. 水性ビニルウレタン係接着剤に関する研究(第3報)-イソシアネート基の反應メカニズムについて-. 木材學會誌, 29(2) : 145~152
63. 瀧 欽二, 水町 浩, 山岸 祥恭. 1978. 水性ビニルウレタン係接着剤の接着性(第1報)-架橋密度と接着強さ-. 木材學會誌, 24(4) : 237~242
64. 瀧 欽二, 水町 浩, 山岸 祥恭. 1979. 水性ビニルウレタン係接着剤に関する研究(第2報)-乾濕状態における接着剤と接着剤の物性-. 木材學會誌, 25(3) : 216~224
65. 田村 靖夫. 1985. 木材接着における最近の展開. 木材學會誌, 31(7) : 521~527
66. 田村 靖夫. 1999. 木材接着の安定性と耐久性-木材の中の接着剤を見る-. 日本接着學會誌, 35(11) : 490~493

67. 長井 勝利. 1997. 重合性界面活性劑・高分子面活性劑. 日本接着學會誌, 33(6) : 233~238
68. 長谷川 博史. 1996. 水性ウレタン樹脂. 日本接着學會誌, 32(6) : 224~229
69. 松木 裕一, 山内 繁, 田村 靖夫. 2000. 木質材料中に殘存するNCO基の顯微赤外分光法によるマッピング. 日本接着學會誌, 36(3) : 113~119
70. 元木英生, 鷺岡 雅, 坂井正孝. 1985. イソシアネート樹脂による建築用削片板の製造と性能(第5報)-結合劑の種類および防腐處理方法がボードの耐朽性に及ぼす影響-. 木材學會誌, 31(3) : 193~199
71. 元木英生, 鷺岡 雅, 田近克司, 坂井正孝. 1984. イソシアネート樹脂による建築用削片板の製造と性能(第4報)-水分吸脱繰返しによる寸法變化と材質劣化-. 木材學會誌, 30(12) : 995~1002
72. 山田 英介. 1996. ポリウレタンの最近の技術. 日本接着學會誌, 32(6) : 230~236
73. 吉田 弥明. 1986. 水性高分子・イソシアネート係木材接着劑(APIレジン)の接着耐久性(第1報)-API合板の接着耐久性-. 木材學會誌, 32(6) : 432~438
74. KS F 3101 - 1997 한국공업표준협회
75. KS F 3104 - 1997 한국공업표준협회
76. 강은창, 박 현, 박종영. 2001. 이소시아네이트 프리폴리머 접착제의 접착물성에 관한 연구. '2001추계학술발표논문집. pp21~23
77. 김영중, 이병철. 1999. 폴리우레탄 산업의 현황. 고분자 과학과 기술, 10(5) : 589~596

78. 노정관. 2000. 최근 수지접착제의 연구개발 동향. 접착제와 목재패널. 제 1 회 산학연 협동 심포지움 강연집 : 19~46
79. 박종영. 1998. 요소수지와 EMDI수지의 복합이동에 의한 고내수성 파티클보드의 제조. 한국목재공학회지 26(1) : 97~105
80. 박 현, 유영삼, 강은창. 1998. F/U 몰비의 변이가 UF Resin과 목질 Composite의 Formaldehyde 방출에 미치는 영향. 한국가구학회지, 9 : 49~57
81. 박 현, 유영삼. 1998. F/U 몰비와 Composite 원재료의 형상이 시간의 경과에 따른 Formaldehyde 방출량 및 방출경향에 미치는 영향. 한국목재공학회 '98 추계학술 발표논문집, pp. 174~179
82. 이필우, 윤형운. 1994. MDI(methylene diphenyl diisocyanate)수지를 이용한 톱밥보드의 물성(I) - 보드 비중, 수지 첨가량, 매트함수율에 관하여 -. 한국가구학회지 5(2) : 51~61
83. 유종선, 천제환. 1999. 폴리우레탄의 접착제로서의 응용. 고분자 과학과 기술, 10(5) : 578~588
84. 일본접착학회. 1991. 열경화성 접착제. 접착제 핸드북. 도서출판 세화 : 307~313
85. 최성환. 1999. 폴리우레탄용 Polyol과 Foam. 고분자 과학과 기술, 10(5) : 621~628
86. _____. 1993. 목재의 접착성시험 요령. 표준임업연구실시요령(임산). pp 315~317
87. _____. 1993. 목재접착제의 품질시험요령. 표준임업연구실시요령(임산).

pp 315~317

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.