Korean Chem. Eng. Res., 55(3), 385-394 (2017)
https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.3.385
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

닭털로 제조한 접착제의 반응기작 및 경화 특성과 이를 이용하여 제조한 중밀도섬유판의 접착 특성

양 인 · 박대학 · 최원실* · 오세창** · 안동욱*** · 한규성†

충북대학교 목재종이과학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
*서울대학교 농생명과학공동기기원
08826 서울특별시 관악구 관악로 1
**대구대학교 산림자원학과
38453 경상북도 경산시 대구대로 201
***아이오와주립대학교 동물과학과
50011 Iowa Ames, Kildee Hall 2276
(2016년 12월 14일 접수, 2017년 1월 19일 수정본 접수, 2017년 1월 19일 채택)

Reaction Mechanism and Curing Characteristics of Chicken Feather-Based Adhesives and Adhesive Properties of Medium-Density Fiberboard Bonded with the Adhesive Resins

In Yang, Dae-Hak Park, Won-Sil Choi*, Sei Chang Oh, Dong-uk Ahn*** and Gyu-Seong Han†**

Department of Wood and Paper Science, College of Agriculture, Life & Environments Sciences, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
**National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University, 1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul, 08826, Korea*
***Department of Forest Resources, College of Life and Environmental Science, Daegu University, 201, Daegudae-ro, Gyeongsan, Gyeongbuk, 38453, Korea*
****Department of Animal Science, Iowa State University, Ames, 50011, U.S.A.*
(Received 14 December 2016; Received in revised form 19 January 2017; accepted 19 January 2017)

요 약

도계부산물인 닭털(CF)의 알칼리 및 산 가수분해물과 폼알데히드계 가교제를 혼합하여 조제한 접착제의 반응기작 및 경화특성을 조사하였다, 또한 이를 적용시켜 제조한 중밀도섬유판(MDF)의 물성 및 폼알데히드 방산량 측정 결과를 토대로 CF 접착제의 목질계 판상재 제조를 위한 분사형 접착제로서 적용 가능성을 확인하기 위하여 본 연구를 수행하였다. 고형분 함량이 40% 이상인 CF 접착제는 상온에서 점도가 높았으나, 50 ℃에서 측정한 점도는 300~660 m·Pa·s로 측정되어 낮은 점도를 요구하는 분사형 접착제로 적용이 가능하였다. 적외선 분광기 분석을 통하여 폼알데히드계 가교제의 사용에 따른 methylol기의 부가 및 축합반응을 확인하였다. 시차주사 열량계 분석을 통하여 CF 접착제가 현재 목질계 판상재 제조에 사용되고 있는 요소수지(C-UF)와 비교하여 높은 열압온도 또는 긴 경화시간이 필요한 것으로 조사되었다. 5% NaOH 농도의 수용액에서 가수분해된 CF 가수분해물(이하 CF-AK-5%)과 formaldehyde/phenol 몰비가 2.5인 phenol-formaldehyde prepolymer (PF-2.5)로 조제한 접착제를 사용하고 8분간 열압하여 제조한 MDF에서 높은 휨강도(MOR)와 박리강도(IB)를 보였다. 또한 이 접착제로 제조한 MDF의 MOR과 IB는 대부분의 접착제 조제 및 열압 조건에서 C-UF로 제조한 MDF보다 높았다. 이 측정치를 KS 규격과 비교하였을 때, IB는 모든 조건에서 기준을 상회하였으나, MOR은 CF-AK-5%와 PF-2.5로 조제한 접착제를 사용하고 8분간 열압하여 제조한 MDF를 제외하고 그 기준을 만족하지 못하였으며, 24-TS도 모든 조건에서 기준을 만족하지 못하였다. 그러나 MDF 제조시 보드의 목표밀도를 높이거나 내수성 부여를 위하여 접착제에 첨가하는 wax emulsion의 양을 증가시킬 경우 MOR과 24-TS는 충분히 향상될 것으로 생각한다. 한편, MDF 제조에 있어 CF 접착제의 사용은 폼알데히드 방산량을 크게 감소시켰으며, 따라서 적절한 조건에서 조제된 CF 접착제는 목질계 판상재 제조를 위한 분사형 접착제로서 적용이 가능할 것으로 판단된다.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ilovewood@naver.com
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract – In this study, reaction mechanism and curing characteristics of adhesives formulated with NaOH- and H_2SO_4-hydrolyzed chicken feather (CF) and formaldehyde-based crosslinkers were investigated by FT-IR and DSC. In addition, adhesive properties and formaldehyde emission of medium-density fiberboards (MDF) applied with the adhesives were measured. CF-based adhesives having a solid content of 40% and over were very viscous at 25 °C, but the viscosity reduced to 300~660 m·Pa·s at 50 °C. Consequently, the adhesives could be used as a sprayable resin. Through the FT-IR spectra of liquid and cured CF-based adhesives, addition reaction of methylol group and condensation reaction between the functional groups with the use of formaldehyde-based crosslinkers were identified. From the analysis of DSC, it was elucidated for CF-based adhesives to require a higher pressing temperature or longer pressing time comparing to commercial urea-formaldehyde (C-UF) resin. MDF bonded with CF-based adhesives, which was formulated with 5% NaOH-hydrolyzed CF (CF-AK-5%) and PF of formaldehyde to phenol mole ratio of 2.5 (PF-2.5), and pressed for 8 min had higher MOR and IB than those with other CF-based adhesives. MOR and IB of MDF bonded with the CF-based adhesives regardless of formulation type and pressing time were higher than those with C-UF resin. When the values compared with the minimum requirements of KS standard, IB exceeded the KS standard in all formulations and pressing time, but MOR of only MDF bonded with CF-AK-5% and PF-2.5 and pressed for 8 min satisfied the KS standard. What was worse, 24-TS of MDF bonded with all CF-based adhesives did not satisfied the KS standard. However, MOR and 24-TS can be improved by increasing the target density of MDF or the amount of wax emulsion, which is added to improve the water resistance of MDF. Importantly, the use of CF-based adhesives decreased greatly the formaldehyde emission. Based on the results, we reached the conclusion that CF-based adhesives formulated under proper conditions had a potential as a sprayable resin for the production of wood panels.

Key words: Chicken feather, Wood adhesives, FT-IR, DSC, Medium-density fiberboard, Formaldehyde emission

1. 서 론

전세계적으로 중밀도섬유판, 파티클보드, 단판적층재, 합판, oriented strandboard (OSB) 등과 같은 공학목재는 우수한 접착능, 저렴한 가격, 용이한 작업성 등으로 최근까지 요소, 멜리민-요소, 페놀수지와 같은 폼알데히드계 접착제 및 methylene diphenyl diisocyanate (MDI)를 사용하여 주로 생산되고 있다. 그러나 이 접착제는 non-renewable 원료를 사용하여 제조되고 있으며, 이 접착제의 성분들 중에 인체 및 환경에 유해한 성분을 포함하고 있는 것으로 보고되고 있다. 예를 들면, MDI는 제조 및 취급 중에 인체에 존재하는 여러 조직과 빠르게 반응할 수 있으며, 결과적으로 인체에 대한 심각한 유해성 논란이 일고 있다[1]. 한편 폼알데히드는 International Agency for Research on Cancer (IARC)에 의하여 발암물질로 분류되었으며[2], 국내에서도 사회적으로 큰 이슈화가 되어 이에 대한 사용이 현재 법적으로 엄격히 관리되고 있는 실정이다[3]. 따라서 MDI 및 폼알데히드계 접착제를 대체하기 위하여 재생가능자원인 바이오매스로부터 인체에 무해한 접착제를 제조하는 기술과 이에 대한 상용화 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다.

단백질은 20세기 초반부터 산업적으로 접착제 제조를 위한 주원료로서 사용되기 시작하였으며, 이로 제조한 접착제가 석유화학계 접착제로 대체될 때까지 오랜 기간 목재 접착제 제조를 위한 원료로 사용되었다[4]. 이러한 단백질계 천연접착제는 석유화학계 접착제와 비교하여 접착강도와 내구성이 낮고 현재 상황에서 가격경쟁력이 없어 리그닌과 탄닌과 같은 폐기물을 이용한 접착제만이 원료의 수급이 용이한 일부 나라에서 상용화되어 있는 실정이다[5-8]. 국내의 경우, 2000년대 초반부터 천연계 접착제의 개발을 위한 다양한 시도가 있었으며, 마늘과 식품 및 농업 부산물인 두부비지, 유채박, 커피부산물 등을 접착제 원료로 이용하거나 흡착제로 첨가하여 사용하는 기술이 개발되었다[9-13]. 그러나 상기 원료에 대한 높은 구매비용과 수급의 어려움으로 상용화를 위한 목재 접착제의 원료로서 사용이 불가능한 상황이다. 이 가운데 두부비지와 유채박을 이용하여 제조한 접착제를 합판, 무늬목, 단판적층재, 중밀도섬유판 제조에 적용시켜 성공적인 결과를 얻었으나, 접착제의 고형분 함량이 낮은 상태에서 점도가 높아 석유화학계 접착제인 요소수지와 비교하여 긴 경화시간과 높은 열압온도가 요구되었다. 이와 같은 문제점은 두부비지와 유채박에 함유된 탄수화물에서 비롯된 것으로 접착제 제조에 사용될 원료의 단백질 함량이 높으면 해결이 가능하며, 따라서 단백질을 많이 함유하고 있고, 탄수화물의 함량이 낮은 원료를 탐색하는 과정에서 국내에서 대량으로 원료 확보가 가능한 닭털을 분사가 가능한 중밀도섬유판 제조용 접착제의 원료로 사용하는 연구를 수행하게 되었다.

닭털을 포함하여 동물성 단백질계 목재 접착제의 연구 현황을 보면, 초기에는 골분 및 혈분이 각각 목공용 및 합판용 접착제의 첨가제로 사용되었다[14]. 이 외에 황다랑어의 껍질[15], 우혈분 및 돈혈분[16], 혈액 추출 단백질[17], 유장 단백질[18], 카제인[19], 산란노계 추출 단백질[20], 육분 및 혈분 추출 단백질[21], 닭털 추출 단백질[22]을 접착제의 원료로 사용하는 방안이 검토되었다. 이렇게 동물성 단백질이 목재 접착제의 원료로 사용가능한 이유는 단백질을 구성하는 cysteine, lysine, tryptophan과 같은 아미노산이 cellulose, hemicellulose, lignin과 같은 목재의 주성분과 결합할 수 있는 극성의 관능기를 가지고 있기 때문이다. 그러나 이를 위하여 상기 관능기의 노출이 필요하며, 이에 변성제(denaturants) 또는 가수분해제를 통하여 변성 또는 가수분해된 단백질이 일정한 접착능과 내수성을 가진 접착제의 원료로 사용이 가능하다. 또한 이렇게 변성된 단백질에 알데히드계[20,23,24], 에폭시 resin [25], maleic anhydride [26]와 같은 가교제를 첨가할 경우 접착 강도 및 내구성이 향상되는 것으로 보고되었다. 그러나 동물성 원료로부터 단백질을 분리하는 추가공정없이 가수분해물 자체를 접착제의 원료로 이용하는 방안에 대한 연구는 아직 전무한 실정이다. 따라서 적절한 조건에서 준비된 닭털 가수분해물에 가교제를 혼합하여 제조한 접착제에 대하여 목질계 판상재 제조용 접착제로서 사용하는 연구가 필요할 것으로 생각한다. 만약 이 연구가 성공적으로 수행된다면, 닭털로부터 단백질을 분리하는 공정이 필요치 않은 관계로 부산물이 발생하지 않아 경제적 및 환경적인 측면에서 기여하는 바가 클 것으로 예상된다.

국내 닭고기 공급량을 보면 2014년을 기준으로 약 9억 수의 육

계가 도살된 것으로 보고되었으며[27], 한 수의 도계 생산시 도계 폐기물로서 발생되는 닭털의 양은 약 45 g 정도로 총생산량을 대비하여 매년 약 30,000톤 이상의 닭털이 발생되는 것으로 추산할 수 있다. 현재 대형 도계공장에서 발생하는 닭털은 랜더링 시설에서 고압증기, 건조 및 분쇄를 통하여 우모분으로 가공되어 애완견용 사료 원료로 판매하고 있으나, 아미노산의 균형이 좋지 않고 소화이용율도 낮아 사료적 가치가 매우 낮은 것으로 보고되었다[28]. 또한 우모분과 같은 동물성 사료 및 비료의 사용에 따른 광우병(Bovine spongiform encephalopathy) 발생 가능성에 대한 연구 결과 및 관련 기사가 발표되며, 미국, EU, 캐나다, 호주 등에서는 동물성 사료의 사용을 법적으로 금지시켰다[29-33]. 국내의 경우 우모분과 같은 동물성 사료 사용에 대한 법적 제재는 아직 시행되고 있지 않으나, 상기 사례를 토대로 국내에서도 향후 우모분의 사료 원료로서 이용이 법적으로 금지될 가능성은 충분할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 도계부산물인 닭털을 이용하여 접착제를 조제하고, 이 접착제의 반응기작과 경화특성을 각각 적외선 분광기와 시차주사열량계로 측정하여 닭털 접착제의 특성을 조사하였다. 또한 이렇게 조제된 접착제를 중밀도섬유판 제조에 적용시킨 후, 이 중밀도섬유판의 물성과 폼알데히드 방산량을 측정한 결과를 토대로 닭털로 조제한 접착제의 목질계 판상재 제조를 위한 분사형 접착제의 적용 가능성을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 공시재료

충청북도 청주시 내에 있는 육거리시장의 도계업소에서 수거한 닭털(CF)을 접착제의 원료로 사용하였다. 먼저 수거된 CF를 물로 3~4회 세척하여 CF 표면에 존재하는 오염물질을 제거한 후, 48시간동안 자연건조를 실시하였다. 다음으로 자연건조된 CF를 1:50 (W/V)의 비율로 n-hexane에 넣고 30분간 교반하고 정치시켜 상층액에 존재하는 지방을 제거하였다. 탈지된 CF를 실온에서 24시간 동안 방치한 후, 50 ºC의 건조기(FO-450M, 제이오텍)에 넣고 24시간동안 인공건조를 실시하여 함수율을 7±1%로 조절하였다. 이 CF를 4,500 rpm의 속도로 회전하는 pulverizer (MF 10 basic, IKA WERKE)에 넣고 분쇄하였으며, 이 분쇄물을 10 mesh (< 2 mm)의 표준체를 이용하여 선별하여 접착제의 원료로 사용하였다.

CF의 알칼리 및 산 가수분해와 가교제로 사용된 formalin, melamine-urea-formaldehyde (MUF), phenol-formaldehyde prepolymer (PF)를 조제하기 위하여 사용된 NaOH, H_2SO_4, formalin, urea, melamine, phenol은 화학실험 시약으로 진흥테크(충북, 청주)에서 구입하여 사용하였다. 한편 제조된 CF 접착제의 특성을 비교하기 위하여 대조구로는 현재 목질계 판상재 제조에 적용되고 있는 요소(C-UF)와 멜라민-강화 요소수지(C-MUF)를 ㈜선창보드와 ㈜한국종합목재에서 무상으로 공급받아 사용하였다. 이 C-UF와 C-MUF는 각각 65% 및 61%의 고형분 함량과 200 및 240 m·Pa·s의 점도를 가진 것으로 조사되었다. 또한 제조된 중밀도섬유판(MDF)의 내수성 향상을 목적으로 접착제에 첨가된 wax emulsion (고형분 함량: 40%; 점도: 50 m·Pa·s)도 ㈜선창보드에서 무상으로 공급받아 사용하였다.

2-2. 닭털 접착제의 조제

반응기작과 경화특성을 조사하기 위하여 사용된 CF 접착제는 CF의 알칼리 가수분해물을 주성분으로 경화제로 CF의 산 가수분해물과 가교제를 반응시켜 조제하였다. 먼저 박 등(2016)의 선행연구 결과를 토대로 CF의 알칼리 가수분해를 위하여 5%, 7.5%, 10% 농도의 NaOH 수용액을 사용하였으며, 이 가수분해물(CF-AK)의 고형분 함량은 38 ± 1% 기준으로 준비하였다[34]. CF의 가수분해에 고농도의 NaOH 수용액을 사용한 관계로 pH가 높아 경화제를 첨가하여 접착제를 조제하는 방안에 대한 필요성이 제기되었다. 따라서 경화제로 5% 농도의 H_2SO_4 수용액에 CF를 넣고 반응시킨 가수분해물(CF-AC)을 사용하였으며, 이 가수분해물의 고형분 함량은 20 ± 1%로 조절하여 준비하였다[35].

가교제의 경우, formalin (HCHO, 37% formaldehyde)은 화학실험용 시약을 구입하여 직접 사용하였으며, MUF는 0.2 mole의 melamine, 1 mole의 urea, 2 mole의 formaldehyde의 비율로 그리고 PF는 1 mole의 phenol과 2 mole의 formaldehyde의 비율로 조절하여 제조하였다. 먼저 MUF의 제조를 위하여 400 g의 formalin을 반응기에 넣고 50% 농도의 NaOH 용액으로 pH를 9.5로 조절하였다. 다음으로 129 g의 paraformaldehyde를 반응기에 넣고 교반한 후, 95 g의 melamine과 280 g의 urea를 그 반응기에 넣고 핫플레이트 위에서 교반하였다. 그 혼합물의 온도가 70 ºC가 될 때까지 반응시킨 후, 그 온도에서 추가적으로 30분간 반응시켰다. 다음으로 50% 농도의 formic acid를 이용하여 혼합액의 pH를 6.2로 조절한 후, 다시 30분간 반응시켰다. 마지막으로 50% 농도의 NaOH로 pH를 8.0으로 조절한 후, 25 ºC로 냉각시키는 것으로 MUF의 조제를 완료하였다. 이렇게 조제된 MUF는 40 m·Pa·s의 점도와 약 60%의 고형분 함량을 가진 것으로 조사되었다. PF는 반응기에 phenol, formalin, 일정량의 50% 농도 NaOH 수용액을 넣고 75 ºC에서 90분간 교반하면서 1차 반응을 완료한 후, 일정량의 50% 농도 NaOH 수용액을 추가적으로 넣고 95 ºC에서 60분간 교반하여 제조하였다. 이렇게 조제된 PF는 50 m·Pa·s의 점도와 50%의 고형분 함량을 가진 것으로 조사되었다. 한편, MDF 제조를 위하여 가교제로 사용된 PF는 2.0/1.0/0.1의 formaldehyde/phenol/NaOH 몰비 외에 MDF의 물성 및 폼알데히드 방산량에 formaldehyde와 phenol의 몰비가 미치는 영향을 비교하기 위하여 2.5/1.0/0.1 몰비로 조제한 것도 사용하였다.

CF 접착제에서 각 성분의 조성비를 보면, 반응기작과 경화특성을 조사하기 위하여 고형분 함량을 기준으로 CF-AK/CF-AC/가교제를 70/0/30, 65/5/30, 60/10/30 또는 55/15/30의 비율로 혼합하여 접착제를 조제하였다. MDF 제조에 사용된 접착제는 고형분 함량 기준으로 60%의 CF-AK, 10%의 CF-AC 그리고 30%의 PF를 혼합하여 조제하였다. 조제 공정을 요약하면, 먼저 CF-AK에 CF-AC를 넣고 70 ± 5 ºC에서 5분간 충분히 교반한 후, 그 온도를 유지시킨 상태에서 가교제와 wax emulsion을 넣고 추가적으로 5분간 반응시켜 접착제의 조제를 완료하였다.

2-3. 접착제의 물성 측정

CF 접착제의 물성을 조사하기 위하여 CF-AK, CF-AC, PF를 이용하여 조제된 접착제의 고형분 함량, 점도, pH를 각각 조사하였다. 먼저 고형분 함량은 ASTM에 명시된 pan solids technique 방법에 의거하여 측정하였다[36]. 점도는 Brookfield사의 Digital Viscometer (DV-II, Middleboro, USA)를 이용하여 상온에서 21의 spindle을 10 rpm의 속도로 회전하며 측정하였는데, 조제된 접착제가 상온에서 고점도인 관계로 50 ºC의 온도에서도 점도를 측정하였다. pH는

Fisher Scientific사의 ACCUMET® Model 1600 pH meter로 측정하였다.

2-4. 반응기작 분석

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)는 극소량의 분석 시료를 이용하여 분자구조의 미세한 차이를 식별할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 기체, 액체, 고체 시료에 상관없이 측정이 가능하기 때문에 CF 접착제의 반응기작 분석에 사용하였다. 먼저 제조된 액상의 접착제와 이를 경화시킨 접착제를 FT-IR (IFS 66V/S, Bruker Optik GmbH, Leipzig, Germany)로 분석하였으며, 분석 조건은 해상도는 0.07 cm^{-1}, 파장범위(파상수)는 4,000~400 cm^{-1}로 조절하여 측정하였다.

2-5. 경화특성 분석

제조된 접착제의 경화 특성을 분석하기 위하여 시차주사 열량계 (Differential Scanning Calorimetry, DSC 2910, TA instruments)를 사용하였는데, 상온에서 300 ºC까지 10 ºC/min의 승온속도로 경화온도와 경화속도를 측정하였다. 먼저 각 접착제의 경화 시작온도 (onset temperature; To) 및 경화피크 온도(peak temperature; Tp)를 측정하였으며, 이를 통하여 경화온도 범위와 경화시간을 비교 및 분석하였다.

2-6. 중밀도섬유판의 제조

MDF의 제조를 위하여 약 900 g의 목섬유(한솔홈데코 무상제공)를 60 리터의 플라스틱 통에 넣고 8%의 함지율로 조제된 접착제를 고점도 페인트용 분무기를 사용하여 골고루 분사하였다. 접착제 분사가 완료된 목섬유를 caul plate 위의 성형틀(350 mm × 350 mm)에 골고루 분산시키면서 성형하였다. 이 성형된 매트를 190 ºC의 온도, 40 kg/cm^2의 압력에서 6분 또는 8분간 열압을 실시하였다. 한편 대조구로 사용된 C-UF는 8%의 함지율로 150 ºC의 온도와 40 kg/m^2의 압력으로 5분간 열압하여 MDF 제조에 사용하였다. MDF의 목표 밀도는 0.65 g/cm^3으로 조절하였으며, 두께는 12 mm로 각 조건마다 3개씩 제조하였다. 제조된 MDF는 24시간 이상 항온항습실에서 방치한 후, 지퍼백에 넣어 성능시험 시까지 보관하였다.

2-7. 중밀도섬유판에 대한 물성 및 폼알데히드 방산량 평가

제조된 MDF는 'KS F 3200 섬유판'의 시험규격에 따라 밀도, 함수율, 두께팽윤율, 휨강도, 박리강도를 측정하였다[37]. 휨강도는 시험편의 표면에 평균 10 mm/min의 속도로 하중을 가하여 구하였으며, 박리강도는 알루미늄 블록에 시험편을 에폭시 접착제로 접착하고 시험편의 표면에 수직으로 인장하중을 가하여 최대하중을 측정하여 구하였다. 두께팽윤율은 두께를 미리 측정한 시편을 냉수에 24시간 침지시킨 후, 늘어난 두께를 측정하여 구하였다.

폼알데히드 방산량은 '국립산림과학원 고시 제 2014-03호'의 시험규정에 따라 측정하였다[38]. 즉, 제조된 MDF로부터 방출되는 폼알데히드 양은 24시간 데시케이터 법에 따라 증류수에 포집된 폼알데히드를 dinitrophenylhydrazine (DNPH)로 HCHO를 유도체화하여 High Performance Liquid Chromatograph (HPLC; HP 1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)로 측정하였다[39].

3. 결과 및 고찰

3-1. 접착제의 물성

CF-AK, 경화제로 사용된 CF-AC 및 각 가교제별로 제조한 접착제의 물성은 Table 1과 같다. 대부분의 접착제 물성은 주성분인 CF-AK와 가교제의 종류에 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 먼저 HCHO를 가교제로 사용한 접착제는 HCHO가 액체이고 낮은 pH (3.1)를 가지고 있는 관계로 고형분 함량이 가장 낮았으며, pH는 CF-AK 및 CF-AC 만으로 조제된 접착제와 비교하여 감소하였다. MUF와 PF를 가교제로 사용하여 제조한 접착제의 경우, 가교제 자체의 높은 고형분 함량으로 인하여 접착제의 고형분 함량은 CF-AK 및 CF-AC 만으로 조제된 접착제와 비교하여 증가하였으며, pH는 MUF와 PF의 pH가 8.5~10인 관계로 약간 감소하는 것으로 측정되었다. 또한 경화제인 CF-AC의 양이 증가할수록 모든 접착제의 고형분 함량과 pH도 낮아졌는데, 이는 CF-AC의 낮은 고형분 함량과 pH에서 기인한 것으로 생각한다. 마지막으로 제조된 접착제는 상온에서 4,000 m·Pa·s 이상의 높은 점도를 보였으며, 따라서 이를 MDF 제조에 적용하기 위하여 분사에 앞서 접착제의 온도를 50 ºC까지 올렸다. 그 온도에서 측정한 점도는 경화제의 첨가량과 가교제의 종류와 상관없이 300~660 m·Pa·s로 측정되어 분사형 접

Table 1. Physical properties of adhesive resins formulated with NaOH- and H_2SO_4-hydrolyzed chicken feather and crosslinkers

Solid weight of CF-AK[1]	Solid weight of CF-AC[2]	Type & Solid weight of crosslinker	Solid content (%)	pH	Viscosity at 50 ºC (m·Pa·s)
100%	-	-	38.5	12.9	400
65%	5%	Formalin[3] & 30%	28.3	9.1	300
60%	10%		27.9	8.9	350
55%	15%		27.5	8.6	420
65%	5%	MUF[4] & 30%	42.4	10.9	550
60%	10%		41.9	10.5	570
55%	15%		41.2	10.2	580
65%	5%	PF[5] & 30%	41.4	10.9	600
60%	10%		40.7	10.6	630
55%	15%		40.4	10.3	660
Commercial urea-formaldehyde resin			65.2	9.1	200

[1]Chicken feather hydrolyzed in the aqueous solution of 5% NaOH concentration
[2]Chicken feather hydrolyzed in the aqueous solution of 5% H_2SO_4 concentration
[3]Formalin solution (37% formaldehyde)
[4]Melamine-urea-formaldehyde prepolymer
[5]Phenol-formaldehyde prepolymer

착제로서 적용이 가능한 것으로 나타났다.

3-2. 접착제의 화학적 구조

먼저 FT-IR 분석을 통하여 CF의 NaOH 가수분해물의 화학적 구조를 비교하였다. Fig. 1-상에서 보는 바와 같이, 3,650~ 3,300 cm^{-1}과 3,500~3,300 cm^{-1}에서 나타나는 피크는 각각 CF의 가수분해에 사용된 NaOH의 hydroxyl기와 CF의 가수분해에 의하여 생성된 amide기에서 기인한 것으로 hydroxyl기의 broad 피크와 amide기의 sharp한 피크의 중첩에서 나타난 것이다[40]. 이 피크의 차이는 CF

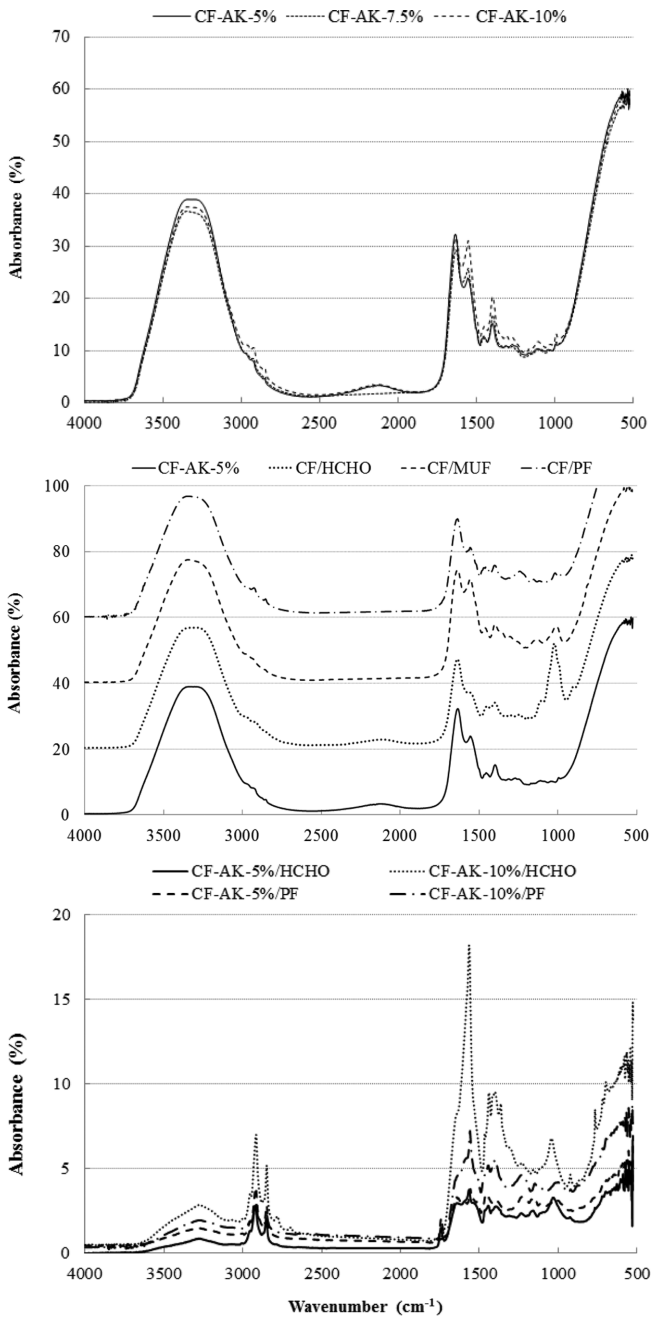

Fig. 1. FT-IR spectra of chicken feather hydrolyzed in the NaOH solutions of 5%, 7.5% and 10% concentration (top), the adhesive resins formulated with chicken feather hydrolyzed in 5% NaOH solution and crosslinkers (middle) and the cured adhesive resins formulated with chicken feather hydrolyzates and crosslinkers (bottom).

의 가수분해에 사용된 수용액의 NaOH 농도와 이에 의하여 생성된 가수분해물의 차이에서 기인한 것으로 생각한다. 한편 CF-AK-10%의 1,600~1,000 cm^{-1}에서 나타나는 피크는 CF-AK-5% 및 CF-AK-7.5%에서 나타나는 피크보다 높았는데, 1,640~1,550 cm^{-1} 및 1,400 cm^{-1}에서 나타나는 피크는 각각 amine기, amide기와 carboxyl기를 나타내는 것으로 가수분해에 사용된 NaOH 농도의 증가와 함께 많은 가수분해물이 생성되어 나타난 결과라 생각한다.

3-2-1. 가교제의 영향

CF-AK-5%와 가교제(HCHO, MUF, PF)로 제조한 접착제를 FT-IR로 분석한 결과는 Fig. 1-중과 같다. 3,500~3,000 cm^{-1}에서 나타나는 피크의 크기는 전체적으로 가교제의 첨가와 함께 감소하였는데, 이는 CF의 amide기에 formaldehyde에 의한 methylolation 반응으로 amide기가 감소함에 따라 나타난 결과이다. 한편 1,555~1,554 cm^{-1} 피크의 크기는 증가하였는데, 이는 methylolation 반응에 의한 amine기의 증가로 나타난 결과이다. 또한 이 피크의 크기를 가교제별로 비교한 결과 MUF, HCHO, PF 순으로 나타났는데, MUF의 높은 피크는 MUF의 구성성분인 melamine과 urea가 가지고 있는 amine기에서 기인한 것이며, HCHO의 경우, PF보다 많은 양의 formaldehyde가 첨가되어 methylolation 반응이 많이 발생함으로서 나타난 결과라 생각한다.

Fig. 1-하는 CF-AK-5% 또는 CF-AK-10%와 가교제로 HCHO 또는 PF를 이용하여 조제한 접착제를 완전 경화시킨 후, 분쇄한 분말을 FT-IR로 분석한 결과이다. 경화시킨 접착제의 FT-IR 피크는 전반적으로 낮아졌는데, 이는 열의 공급과 함께 접착제 구성 성분간의 축합반응으로 나타난 결과라 판단된다. 한편 1,566 cm^{-1}에서 나타난 가장 높은 피크는 amine기와 amide기에서 기인한 것이며, 1,403 cm^{-1}에서 나타난 피크는 carboxyl기에서 비롯된 것이다. 한편, 2,918, 2,850, 1,043 cm^{-1}에서 나타난 피크는 가교제의 첨가로 인하여 생성된 methylol기가 축합반응을 하며 생성된 methylene 및 ether 결합에서 각각 기인한 것으로 생각한다. 한편, 가수분해에 사용된 알칼리의 농도별 비교에서 CF-AK-10%와 HCHO를 사용하여 제조한 접착제의 경화물에서 피크의 크기가 전체적으로 높았는데, 이는 가수분해 정도의 증가와 함께 HCHO가 많은 부가 및 축합반응을 발생시켜 나타난 결과라 생각한다.

3-2-2. 경화제의 영향

CF-AK-5%에 경화제의 첨가 여부 및 첨가량의 증가에 따른 IR spectra 차이는 Fig. 2-상과 같다. 3,500~3,000 cm^{-1}에서 경화제가 첨가된 접착제의 피크는 감소하였는데, 이는 무작위로 단백질 chain을 가수분해하는 알칼리와 달리 산을 이용한 CF의 가수분해 반응이 주로 단백질의 말단기에 일어남으로서 상대적으로 CF-AK보다 amide 및 amine기가 감소하여 나타난 결과로 생각한다. 이 외에 CF-AK와 CF-AC의 피크 차이(1554 cm^{-1}, 1,100 cm^{-1})는 가수분해에 이용된 산으로부터 발생한 것으로 판단된다.

3-2-3. 가교제 및 경화제의 상호영향

접착제의 주성분인 CF-AK에 경화제로 CF-AC와 가교제로 PF를 첨가하여 조제한 접착제를 FT-IR로 분석한 결과는 Fig. 2-하와 같다. 2,917 cm^{-1}과 2,849 cm^{-1}에서 피크의 크기가 경화제 양의 증가와 함께 증가하였는데, 이는 PF의 formaldehyde에 의하여 생성된

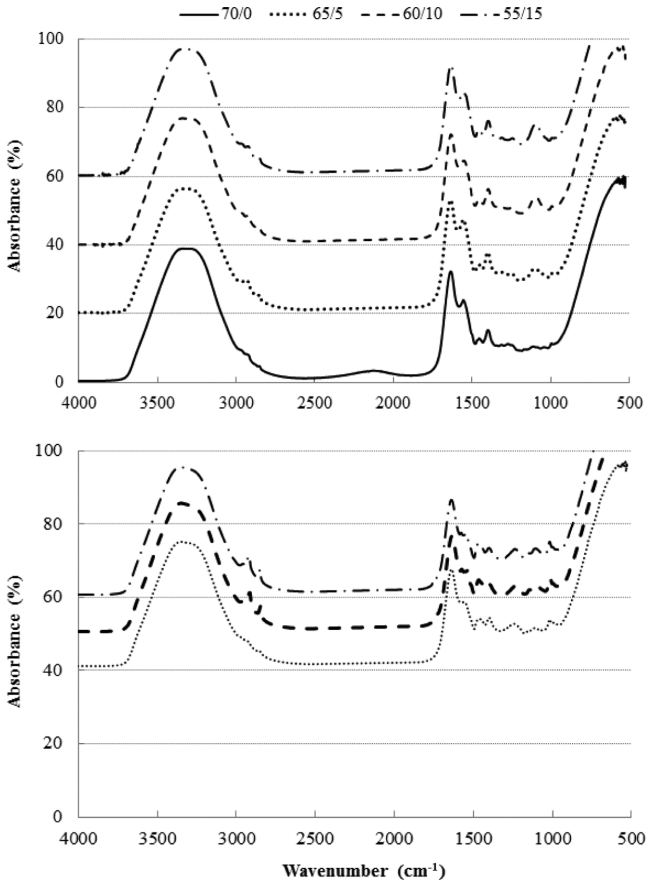

Fig. 2. FT-IR spectra of glue mixes formulated with only 5% NaOH- and 5% H_2SO_4-hydrolyzates of chicken feather (top) and adhesive resins formulated with the glue mixes and PF prepolymer (bottom).

methylol기가 축합반응을 하면서 각각 methylene 및 ether 결합이 발생하여 나타난 것으로 생각한다. 다음으로 1,650~1,000 cm^{-1}에서의 피크 차이는 경화제 첨가량의 차이에서 기인한 것으로 생각한다.

3-3. 닭털 접착제의 경화특성

시차주사 열량계를 이용하여 C-UF와 C-MUF (Fig 3-상) 그리고 CF-AK 및 CF-AC 또는/그리고 가교제(HCHO, MUF, PF)로 제조한 접착제의 경화 특성을 비교하였다(Fig. 3-하). 또한 이를 요약한 결과는 Table 2와 같다.

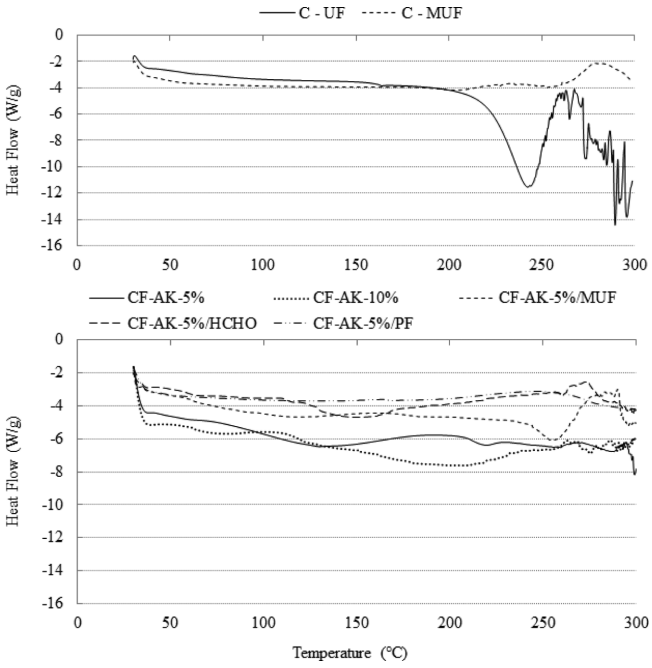

Fig. 3. Differential scanning calorimetry curves of commercial urea-formaldehyde, melamine-urea-formaldehyde resins (top) and the adhesive resins formulated with alkali-hydrolyzed chicken feather and crosslinkers (bottom).

To (onset temperature)는 접착제의 경화에 의하여 흡열이 시작되는 온도를 의미하며, Tp (peak temperature)는 접착제의 경화가 완료되면서 발열반응이 시작되는 온도를 의미한다. 따라서 이 두 온도 간의 차이인 ΔT (Tp-To)는 제조된 접착제의 경화 시간을 의미한다. CF-AK-5%와 CF-AK-10%의 ΔT는 54 ºC와 90 ºC로 CF-AK-10%가 상대적으로 긴 경화시간이 필요한 것으로 나타났다. 또한 CF-AK-5%에 가교제의 첨가는 경화시간을 감소시켰으며, 특히 MUF를 가교제로 사용한 접착제에서 경화시간의 뚜렷한 감소를 확인할 수 있었다. 그러나 PF를 가교제로 사용한 접착제에서는 To가 높았으며, 경화에 긴 시간이 필요한 것으로 나타났다. 이는 PF의 자체적 경화특성에서 기인한 결과라 생각한다. 한편 이 접착제의 경화특성을 C-UF 및 C-MUF와 비교한 결과, 높은 열압 온도 또는 긴 경화시간이 필요한 것으로 나타났는데, 이는 대부분의 천연계 접착제에서 나타나는 특징이다.

Table 2. Thermal properties of chicken feather-based adhesive resins measured by differential scanning calorimetry

Resin type		Onset temperature (To)	Peak temperature (Tp)	ΔT (Tp-To)
CF-AK	Crosslinker			
5 %	X	74.3	128.3	54.0
	HCHO[1]	83.9	136.4	52.5
	PF[1]	193.1	249.7	56.6
	MUF[1]	88.6	135.2	46.6
10 %	X	72.9	163.3	90.4
PF prepolymer		67.1	131.4	64.3
MUF prepolymer		192.9	212.4	19.5
C-UF		220.2	242.2	22.0
C-MUF		189.6	206.5	16.9

[1]The adhesive resins were composed with 60% NaOH-hydrolyzed chicken feather, 10% H_2SO_4-hydrolyzed chicken feather and 30% crosslinker on the basis of solid content

3-4. 닭털접착제로 제조한 중밀도섬유판의 물성

CF 접착제의 열수 불용해율 및 경화 특성을 조사한 결과를 토대로 MDF 제조를 위한 접착제의 주성분으로 CF-AK-5% 또는 CF-AK-7.5%, 경화제로 CF-AC-5%, 가교제로 PF를 사용하는 것으로 결정하였다[33]. 이 접착제를 적용하여 제조된 MDF의 밀도와 함수율은 각각 620~680 kg/m^{3}과 6.7~7.2% 범위에 있는 것으로 측정되었으며, 이 측정치는 대조구로 C-UF를 이용하여 제조된 MDF의 밀도(620 kg/m^3) 및 함수율(6.5%)과 큰 차이가 없었다. 또한 그 밀도 및 함수율 측정치는 섬유판에 대한 KS 규격(KS F 3200)의 기준(밀도: 350~850 kg/cm^3; 함수율: 5~13%) 내에 존재하였다[37]. 한편, CF 접착제의 접착능을 평가하기 위하여 제조된 MDF의 휨강도(이하 MOR), 박리강도(이하 IB), 두께팽윤율(이하 24-TS)를 측정하였는데, 그 결과는 CF 접착제의 제조에 있어 사용된 CF-AK 및 PF의 종류, 열압조건에 따라 다양하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

3-4-1. 닭털 알칼리 가수분해물의 영향

CF-AK-5% 또는 CF-AK-7.5%로 조제한 접착제를 적용시켜 제조한 MDF의 평균 MOR은 11.5 N/mm^{2}와 10.5 N/mm^2, IB는 두 조건 모두에서 0.4 N/mm^{2}으로 통계학적으로 차이가 없었다(MOR: $p = 0.35$; IB: $p = 0.49$). 그러나 CF-AK-5% 접착제로 제조한 MDF의 24-TS는 23.3%로 CF-AK-7.5% 접착제로 제조한 MDF의 24-TS인 27.7%보다 통계학적으로 낮았으며($p = 0.01$), 따라서 치수안전성 측면에서 CF-AK-5%의 사용이 적합할 것으로 생각한다. CF-AK-7.5% 접착제로 제조한 MDF의 높은 24-TS는 가혹한 조건에서 가수분해로 CF의 분자량이 크게 감소함으로써 단백질 자체가 가지고 있는 고유의 접착능이 저하되어 나타난 결과라 추정되며, 따라서 CF를 이용한 분사형 접착제 조제에 있어 7% 농도 이상의 NaOH 수용액을 이용한 가수분해물의 사용은 배제되어야 할 것으로 생각한다.

3-4-2. 가교제로 사용된 PF 몰비의 영향

고형분 함량을 기준으로 60%의 CF-AK-5%에 경화제로 10%의 CF-AC-5% 그리고 가교제로 30%의 PF를 이용하여 조제한 접착제에서 PF의 formaldehyde와 phenol의 몰비(F/P)가 접착능에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PF의 F/P를 2.0과 2.5로 달리하여 조제하였다. 먼저 PF-2.0과 PF-2.5로 조제한 접착제를 적용하여 제조한 MDF의 MOR과 IB는 각각 11.0 N/mm^2, 0.4 N/mm^2 그리고 14.7 N/mm^2, 0.7 N/mm^{2}로 PF-2.5 접착제를 적용시켜 제조한 MDF에서 높았다($p = 0.01$). 24-TS의 경우, PF-2.0 및 PF-2.5로 조제한 접착제로 제조한 MDF에서 각각 23.0%, 21.5%로 PF-2.5 접착제를 적용시켜 제조한 MDF에서 낮았다($p = 0.02$). 이와 같이 PF-2.5로 조제한 접착제를 적용시켜 제조한 MDF의 강도 및 치수안전성이 우수한 이유는 가교제로 사용된 PF에서 많은 양의 formaldehyde가 사용됨으로써 경화과정에서 CF-AK 및 CF-AC와 많은 가교결합이 발생하여 나타난 결과라 생각한다.

3-4-3. 열압시간의 영향

열압시간이 MDF의 MOR, IB, 24-TS에 미치는 영향을 조사한 결과, 열압시간이 연장됨에 따라 모든 물성이 향상되는 것으로 나타났다. 예를 들면, 6분의 열압시간으로 제조한 MDF의 MOR, IB, 24-TS는 각각 12.1 N/mm^2, 0.5 N/mm^2, 24.5%에서 8분의 경우 14.7 N/mm^2, 0.6 N/mm^2, 20.0%로 모두 통계학적으로 증가하였다 (MOR: $p < 0.01$; IB: $p = 0.04$; 24-TS: $p < 0.01$). 이와 같은 결과는 열압시간의 연장과 함께 CF-AK, CF-AC와 PF 간의 가교결합 정도가 증가하여 MDF의 강도 및 치수안전성이 향상된 것으로 생각한다.

3-4-4. PF의 F/P 몰비와 열압시간의 상호 영향

한편 가교제로 사용된 PF의 F/P를 2.0과 2.5로 고정한 상태에서 열압시간의 연장이 MOR, IB, 24-TS에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. CF-AK-5%/CF-AC-5%/PF 접착제에서 PF-2.0을 사용한 접착제로 제조한 MDF의 MOR과 IB는 열압시간의 영향을 받지 않았다. 그러나 PF-2.5를 사용한 접착제로 제조한 MDF에서는 열압시간을 6분에서 8분으로 증가시켰을 때, MOR과 IB는 증가하였으나, MOR 만이 통계학적으로 차이가 있었다. 한편 24-TS의 경우, 두 조건의 F/P에서 모두 열압시간의 연장과 함께 감소하였다. 이 결과에서 높은 F/P의 PF를 가교제로 사용할 경우 경화정도의 향상을 위하여 많은 열에너지의 공급이 필요하다는 것과 6분의 열압

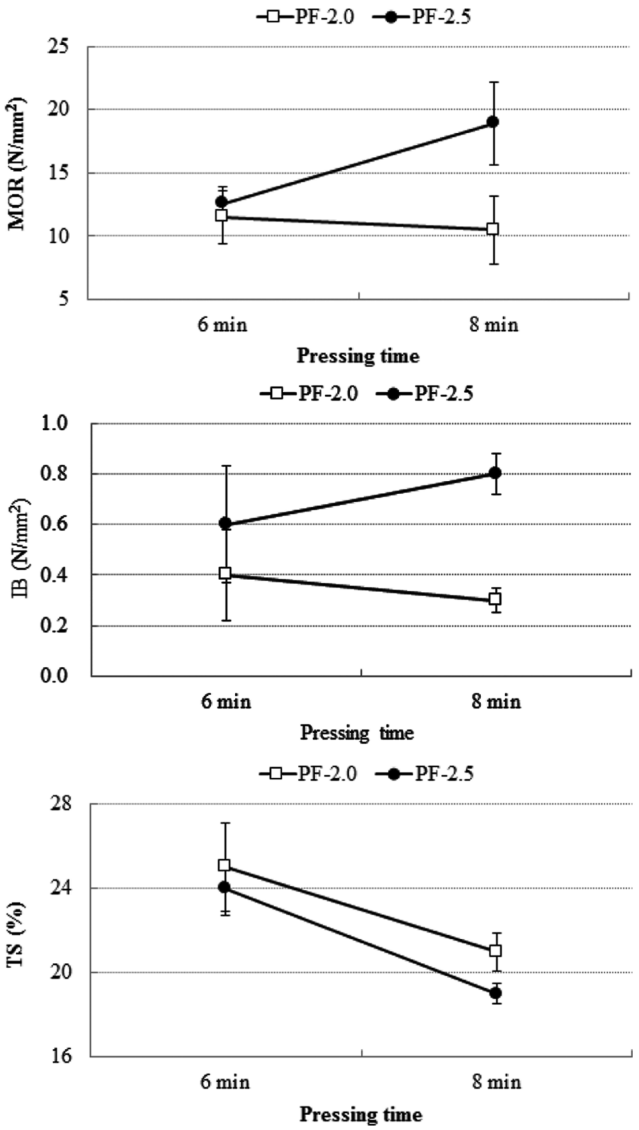

Fig. 4. Interactive effect of molar ratio of formaldehyde to phenol in phenol-formaldehyde prepolymer and pressing time on the bending strength (top), internal bonding strength (middle) and 24-hour thickness swelling (bottom) of medium-density fiberboard bonded with CF-AK-5%/CF-AC-5%/PF adhesive resins.

시간에서 PF-2.0과 PF-2.5 간에 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다.

CF 접착제로 제조된 MDF의 물성을 대조구인 C-UF로 제조한 MDF의 측정치(MOR: 11.9 N/mm^2; IB: 0.3 N/mm^2; 24-TS: 21%)와 비교한 결과, MOR과 IB는 대부분의 조건에서 높았으나, 24-TS는 PF-2.5로 조제한 접착제를 사용하고 8분간 열압하여 제조한 MDF에서만 낮은 것으로 조사되었다. 이 측정치를 KS F 3200의 기준과 비교하였을 때, IB (≥ 0.3 N/mm^2)는 모든 조건에서 기준을 상회하였으나, MOR은 CF-AK-5%/CF-AC-5%/PF-2.5를 사용하고 8분간 열압하여 제조한 MDF를 제외하고 기준(≥ 15 N/mm^2)을 만족하지 못하였다. 또한 24-TS도 모든 조건에서 KS 기준(≤ 12%)을 만족하지 못하였다. 그러나 MDF 제조시 보드의 목표밀도를 높이거나 내수성 향상을 위하여 접착제에 첨가되는 wax emulsion의 양을 1%에서 2%로 증가시킬 경우 MOR과 24-TS가 향상될 것으로 생각하며, 이에 대한 추가 연구를 수행할 예정이다. 이 외에 함지율을 8%에서 10%로 올리거나, 가교제 및 경화제의 첨가량 증가, 그리고 접착제의 주원료인 CF에 대하여 적절한 가수분해 조건을 찾는 연구도 추가적으로 수행되어야 할 것으로 생각한다.

3-5. 폼알데히드 방산량

Table 3은 CF 접착제를 이용하여 제조한 MDF의 폼알데히드 방산량(HCHO-E) 결과를 나타낸 것이다. 먼저 MDF 제조에 있어 CF 접착제의 사용은 C-UF로 제조한 MDF의 HCHO-E 결과와 비교하여 HCHO-E를 크게 감소시켰다. 열압시간이 HCHO-E에 미치는 영향을 조사한 결과, CF-AK-5%/CF-AC-5%/PF 접착제를 적용시키고 8분간 열압하여 제조한 MDF의 HCHO-E가 높았는데, 이는 과도한 열압을 적용함으로서 MDF 표면에서 과경화(overcure) 현상이 발생하여 나타난 결과로 추정된다. 반면, CF-AK-7.5%/CF-AC-5%/PF 접착제를 사용하고 8분의 열압시간을 적용하여 제조한 MDF의 HCHO-E는 상대적으로 낮았는데, 상기에서 언급한 바와 같이 CF-AK-7.5%로 조제한 접착제의 경우 과도한 가수분해 반응으로 CF-AK-7.5% 또는 가교제와의 결합을 위하여 CF-AK-5%로 조제한 접착제보다 많은 열에너지의 공급이 필요한 관계로 과경화 현상이 발생하지 않아 HCHO-E가 낮았던 것으로 생각한다. 한편 열압시간을 6분으로 고정한 상태에서 접착제의 주성분으로 CF-AK-5%를 사용하여 조제한 접착제로 제조된 MDF의 HCHO-E는 PF의 F/P에 영향을 받지 않았으나, CF-AK-7.5%를 사용하여 조제한 접착제로 제조된 MDF의 HCHO-E는 높은 F/P의 PF에서 높은 것으로 나타났다. 이는 짧은 열압으로 충분한 열에너지가 공급되지 않으면서 접착제가 완전히 경화되지 않아 나타난 결과라 생각한다. HCHO-E 결과를 종합하면, MDF 제조에 있어 CF 접착제의 사용은 HCHO-E를 크게 감소시켰으며, 이 결과를 토대로 MDF 제조를 위한 CF 접착제의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 도계부산물인 CF의 알칼리 및 산 가수분해물에 가교제(HCHO, MUF, PF)를 혼합하여 조제한 접착제의 FT-IR 및 DSC 분석을 통하여 CF 접착제의 반응기작 및 경화특성을 조사하였으며, 이를 적용시켜 제조한 MDF의 물성 및 폼알데히드 방산량 측정 결과를 토대로 CF 접착제의 목질계 판상재 제조를 위한 분사형 접착제로서 적용 가능성을 확인하였다.

가교제로 MUF와 PF를 사용하여 조제한 CF 접착제의 고형분 함량은 모두 40%를 상회하였으나, 상온에서 전반적으로 점도가 높아 적용에 앞서 접착제를 50 °C의 온도까지 올리는 것이 필요하였으며, 그 온도에서 측정한 점도는 가교제의 종류와 상관없이 300-660 m·Pa·s로 측정되어 낮은 점도를 요구하는 분사형 접착제로 사용이 가능한 것으로 조사되었다. 액상 및 경화 CF 접착제에 대한 FT-IR 분석을 통하여 가수분해 조건에 따른 CF 가수분해물의 차이, 폼알데히드계 가교제의 사용에 따른 methylol기의 부가 및 축합반응을 확인하였다. 한편 DSC 분석을 통하여 CF 접착제가 대조구로 사용된 C-UF와 비교하여 높은 열압온도 또는 긴 경화시간이 필요한 것으로 조사되었다. CF-AK와 PF로 조제한 접착제를 적용시켜 제조한 MDF의 물성을 측정한 결과, CF-AK-5%와 PF-2.5로 조제한 접착제를 사용하고 8분의 열압시간을 적용하여 제조한 MDF에서 높은 것으로 조사되었으나, HCHO-E 값은 열압시간의 연장과 함께 전반적으로 증가하였다. 이 결과를 C-UF로 제조한 MDF의 측정치와 비교한 결과, MOR과 IB는 대부분의 접착제 조제 및 열압 조건에서 높았으나, 24-TS는 PF-2.5로 조제한 접착제를 사용하고 8분간 열압하여 제조한 MDF에서만 낮은 것으로 조사되었다. 이 측정치를 KS 규격과 비교하였을 때, IB는 모든 조건에서 기준을 상회하였으나, MOR은 CF-AK-5%/CF-AC-5%/PF-2.5를 사용하고 8분간 열압하여 제조한 MDF를 제외하고 그 기준을 만족하지 못하였다. 24-TS도 모든 조건에서 기준을 만족하지 못하였다. 그러나 MDF 제조시 보드의 목표밀도를 높이거나 내수성 향상을 위하여 접착제에 첨가하는 wax

Table 3. Formaldehyde emission of medium-density fiberboards bonded with chicken feather-based adhesives

Adhesive composition[1]			Press condition	HCHO[2] (μg/L)
Main gradient	Hardner	Crosslinker		
CF-AK-5%	CF-AC-5%	PF-2.0	190 °C/8 min	8,288
CF-AK-5%	CF-AC-5%	PF-2.5	190 °C/8 min	1,121
CF-AK-7.5%	CF-AC-5%	PF-2.0	190 °C/8 min	223
CF-AK-7.5%	CF-AC-5%	PF-2.5	190 °C/8 min	410
CF-AK-5%	CF-AC-5%	PF-2.0	190 °C/6 min	203
CF-AK-5%	CF-AC-5%	PF-2.5	190 °C/6 min	225
CF-AK-7.5%	CF-AC-5%	PF-2.0	190 °C/6 min	243
CF-AK-7.5%	CF-AC-5%	PF-2.5	190 °C/6 min	443
Commercial urea-formaldehyde[3]			150 °C/5 min	19,015

[1]CF-AK: alkali hydrolyzates of chicken feather; CF-AC: acid hydrolyzates of chicken feather; PF-2.0 or 2.5: phenol-formaldehyde prepolymer with the mole ratio of formaldehyde and phenol

[2]HCHO-E: formaldehyde emission measured by the 24-hour desiccator method

[3]This resin is currently used for the production of medium-density fiberboard, and was obtained from Seongchang Board, Inc., Ltd

emulsion의 양을 1%에서 2%로 증가시킬 경우 MOR과 24-TS가 향상될 것으로 생각한다. 한편, MDF 제조에 있어 CF 접착제의 사용은 HCHO-E를 크게 감소시켰으며, 따라서 적절한 조건에서 조제된 CF 접착제는 MDF 제조를 위한 분사형 접착제로서 적용이 가능할 것으로 판단된다. 그러나 MOR과 24-TS 향상을 위하여 함지율, 가교제 및 경화제의 첨가량, 그리고 접착제의 주원료인 CF에 대하여 적절한 가수분해 조건을 찾는 연구도 추가적으로 수행되어야 할 것으로 생각한다.

감 사

본 연구는 중소기업청의 "산학연협력연구개발사업"의 연구비 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Bello, D., Herrick, C., Smith, T., Woskie, S., Streicher, R., Cullen, M., Liu, Y. and Redlich, C., "Skin Exposure to Isocyanates: Reasons for Concern," *Environmental Health Perspectives*, **115**, 328-335(2007).
2. International Agency for Research on Cancer, IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans, http://www.iarc.fr/en/mediacentre/pr/2004/pr153.html(2004).
3. Ministry of Environment, Policy for managing the indoor air-quality of public facilities, ME No. 6911, Sejong, Republic of Korea(2003).
4. Liu, Y. and Li, K., "Development and Characterization of Adhesives from Soy Protein for Bonding Wood," *International J. Adhesion and Adhesives*, **27**, 59-67(2007).
5. Oh, Y., Seller Jr., T., Kim, M. G. and Strickland, R. C., "Evaluation of Phenol-formaldehyde OSB Resins Modified with Lignin Residues from Acid-hydrolyzed Waste Newsprint," *For. Prod. J.*, **44**(2), 25-29(1994).
6. Yang, K. K., Wang, X. L. and Wang, Y. Z., "Progress Nanocomposite of Biodegradable Polymer," *J. Industrial and Engineering Chemistry*, **13**(4), 485-500(2007).
7. Olivares, M., Aceituno, H., Neiman, G., Rivera, E. and Seller Jr., T., "Lignin-modified Phenolic Adhesives for Bonding Radiata Pine Plywood," *For. Prod. J.*, **45**(1), 63-67(1995).
8. Barbosa, A. P., Mano, E. B. and Andrade, C. T., "Tannin-based Resins Modified to Reduce Wood Adhesive Brittleness," *For. Prod. J.*, **50**(9), 89-92(2000).
9. Rho, J. and Lee, J., "Preparation and Bonding Properties of Natural Garlic Adhesives for Wallpaper," *J. of Adhesion and Interface*, **12**(4), 125-134(2011).
10. Yang, I., Ahn, S. H., Choi, I. G., Kim, H. Y. and Oh, S. C., "Adhesives Formulated with Chemically Modified Okara and Phenol-resorcinol-formaldehyde for Bonding Fancy Veneer onto High-density Fiberboard," *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, **15**(3), 398-402(2009).
11. Yang, I., Han, G. S., Ahn, S. H., Choi, I. G., Kim, Y. H. and Oh, S. C., "Adhesive Properties of Medium-density Fiberboards Fabricated with Rapeseed Flour-based Adhesives," *J. of Adhesion*, **90**(4), 279-295(2014).
12. Yang, I., Han, G. S., Choi, I. G., Kim, Y. H., Ahn, S. H. and Oh, S. C., "Development of Adhesive Resins Formulated with Rapeseed Flour Hydrolyzates for Medium-density Fiberboard (MDF)," *J. of Korean Wood Science & Technology*, **40**(3), 177-185(2012).
13. Yang, I., Lee, K. H. and Oh, S. C., "Manufacture and Performance Evaluation of Medium-density Fiberboard Made with Coffee Bean Residue-wood Fiber," *J. of Korean Wood Science & Technology*, **41**(4), 293-301(2013).
14. Pizzi, A., "Recent Development in Eco-efficient Bio-based Adhesives for Wood Bonding: Opportunities and Issues," *J. of Adhesion Science and Technology*, **20**, 829-846(2006).
15. Yoon, J. H., Won, J. W., Rho, H. J., Ahn, J. R. Yu, S. J., Lee, Y. B., Moon, C. K. and Kim, S. B., "Optimization of Adhesive Strength to Plywood of Gelatin Processed from Dorsal Skin of Yellowfin Tuna (*Thunnus albacares*)," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(1), 134-138(2008).
16. Yang, I., Kuo, M. L., Myers, D. and Pu, A., "Comparison of Protein-based Adhesive Resins for Wood Composites," *J. of Wood Science*, **52**, 503-508(2006).
17. Lambuth, A. L., Protein adhesives for wood, in Wood Adhesives: Chemistry and Technology, Vol. II. Marcel Dekker, Inc., New York, NY(1989).
18. Wang, W., Zhao, Z., Gao, Z. and Gou, M., "Whey Protein-based Water-resistant and Environmentally Safe Adhesives for Plywood," *Bioresources*, **6**, 3339-3351(2011).
19. Wang, C. and Wu, J., "Preparation and Characterization of Adhesive from Spent Hen Proteins," *International J. of Adhesion and Adhesives*, **36**, 8-14(2012).
20. Park, S. K., Bae, D. H. and Hettiarachchy, N. S., "Protein Concentrate and Adhesives from Meat and Bone Meal," *J. of American Oil Chemists Society*, **77**, 1223-1227(2000).
21. Jiang, Z., Qin, D. Hse, C. Kuo, M. L., Luo, Z., Wang, G. and Yu, Y., "Preliminary Study on Chicken Feather Protein-based Wood Adhesives," *J. of Wood Chemistry and Technology*, **28**, 240-246(2008).
22. Pearson, C. L., "Animal Glues and Adhesives," Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 26-37(2003).
23. El-Thaher, N., Mekonnen, T., Mussone, P., Bressler, D. and Choi, P., "Effect of Electrolytes, Water and Temperature on Cross-linking of Glutaraldehyde and Hydrolyzed Specified Risk Materials," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52**, 4987-4993(2013).
24. Wang, Y., Mo, X., Sun, X. and Wang, D., "Soy Protein Adhesion Enhanced by Glutaraldehyde Crosslink," *J. of Applied Polymer Science*, **104**, 130-136(2007).
25. El-Thaher, N., Mekonnen, T., Mussone, P., Bressler, D. and Choi, P., "Non-isothermal DSC Study of Epoxy Resins Cured with Hydrolyzed Specified Risk Materials," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52**, 8189-8199(2013).
26. Jang, Y., Huang, J. and Li, K., "A New Formaldehyde-free Wood Adhesives from Renewable Materials," *International J. of Adhesion and Adhesives*, **31**, 754-759(2011).
27. Woo, B. J. and Kim, H. J., Imbalance of supply and demand for chicken meat and its spread effect, Korea Rural Economic Institute, Seoul(2015).
28. Lee, J. G. and Lee, S. M., "Evaluation of Soybean Meal or Feather Meal as a Partial Substitute for Fish Meal in Formulated Diets for Fat Cod," *J. of Aquaculture*, **11**(4), 421-428(1998).
29. Meeker, D. L. and Hamilton, C. L., "An Overview of the Rendering

Industry," National Renderers Association, Alexandria, VA(2006).
30. http://www.dpi.nsw.gov.au/__data/assets/pdf_file/0016/101185/feed-controls-stopping-bse-mad-cow-disease.pdf.
31. http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/tse_bse/docs/roadmap_2_en.pdf.
32. https://www.daera-ni.gov.uk/articles/bse-feed-controls.
33. https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?CFRPart=589&showFR=1.
34. Park, D. H., Yang, I., Choi, W. S., Oh, S. C., Ahn, D. U. and Han, G. S., "Evaluating the Water Resistance of Wood Adhesives Formulated with Chicken Feather Produced from the Poultry Industry," *J. of Korean Wood Science & Technology*, **45**(1), 126-138(2017).
35. Kwon, K. T., Jung, G. W. and Chun, B. S., "Amino Acid Recovery from Brown Seaweed (*Undaria pinnatifida*) Using Subcritical Water Hydrolysis," *Korean Chem. Eng. Res*., **48**(6), 747-751(2010).
36. American Society for Testing and Materials, Standard test methods for determination of percent nonvolatile content of liquid phenolic resins used for wood laminating. ASTM D 4426, ASTM, Philadelphia, PA(1993).
37. Korean Agency for Technology and Standards, Fiberboards, KSC, KS F 3200, Eumseong, Chungbuk, Republic of Korea(2011).
38. Korea Forest Research Institute, Determination of formaldehyde emission for wood panels, KFRI, KFRI 2014-03, Seoul, Republic of Korea(2014).
39. Ahn, S. H., "Effect of Heating Temperature and Time of Coffee Waste on the Adsorptivity of Formaldehyde," *J. of Korean Wood Science & Technology*, **43**(3), 390-399(2015).
40. Mun, S. S., Kim, J. G., Lee, S. U. and Hong, I. S., Introduction to Spectroscopy, 4th Ed., Sciplus, Seoul, 13-81(2010).