목재공학 38(6): 541~546, 2010
Mokchae Konghak 38(6): 541~546, 2010

오존산화 콩기름 변성 pMDI 접착제의 고온 및 중온 경화 접착력*1

이 응 수*2 · 강 찬 영*2 · 박 헌*2†

Bonding Strength of Ozonized Soybean Oil-based Modified pMDI Adhesive Hardened at High and Medium Temperature*1

Eung Su Lee*2 · Chan Young Kang*2 · Heon Park*2†

요 약

본 연구의 목적은 3시간 오존산화 처리식용유와 pMDI를 혼합하여 고온과 중온에서의 접착제를 제조하였고, 이를 상태 인장전단 접착강도 시험을 통하여 식용유의 목재 접착제 응용 가능성을 확인하였다. 고온조건에서 3시간 오존산화 식용유의 상태 접착강도 시험 결과, 오존산화 식용유 : pMDI 비율이 1 : 0.5일 때 4.74 kgf/cm^2, 1 : 0.75일 때 7.14 kgf/cm^2, 1 : 1일 때 9.29 kgf/cm^2, 1 : 2일 때 16.53 kgf/cm^2, 1 : 3일 때 17.42 kgf/cm^2, 1 : 4일 때 16.75 kgf/cm^{2}를 나타냈다. 따라서 3시간 오존산화 식용유 : pMDI 비율이 1 : 2~1 : 3일 때 가장 높은 접착력을 보임을 알 수 있어, 두 물질의 적정 당량비가 이 비율에서 형성됨을 알 수 있었다. 중온조건에서 3시간 처리한 식용유의 상태 접착강도 시험 결과, 식용유 : pMDI 비율이 1 : 0.5일 때 3.16 kgf/cm^2, 1 : 0.75일 때 6.13 kgf/cm^2, 1 : 1일 때 8.18 kgf/cm^2 1 : 2일 때 11.82 kgf/cm^{2}이 나타났다. 즉, 고온, 중온에서의 오존산화 처리한 식용유:pMDI 혼합비율이 1 : 2~1 : 3 부근에서 높은 접착력을 보였고, 목재접착제로서 고온에서 접착할 경우 합판에서의 이용 가능성이 높을 것으로 판단된다.

ABSTRACT

This study was to investigate the dry bond strengths of the plywoods manufactured with 3 hours ozonized soybean oil (SBO)/polymeric methylene diphenyl diisocyanate (pMDI) adhesive at mid and high curing temperature. In results of the dry bonding strengths of the 3 hrs-ozonized

* 1 접수 2010년 4월 14일, 채택 2010년 7월 12일
본 연구는 2009년도 건국대학교 학술 진흥 연구비 지원에 의하여 연구되었음.
* 2 건국대학교 산림과학과. Dept. of Forest Science, Konkuk University, Chungbuk 380-701, Korea
† 교신저자(corresponding author) : 박 헌(e-mail: h.park@kku.ac.kr)

SBO mixed with pMDI at high curing temperature were respectively the strengths of weight ratio of 3hrs-ozonized SBO : pMDI, 1 : 0.5, 4.74 kgf/cm^2, 1 : 0.75, 7.14 kgf/cm^2 1 : 1, 9.29 kgf/cm^2, 1 : 2, 16.53 kgf/cm^2, 1 : 3, 17.42 kgf/cm^2, and 1 : 4, 16.75 kgf/cm^2. Therefore, it was found that the equivalent ratio was formed approximately between 3 hrs-ozonized SBO : pMDI 1 : 2 and 1 : 3. The dry bonding strengths of the 3hrs-ozonized SBO mixed with pMDI at medium curing temperature were respectively the strengths of weight ratio of 3 hrs-ozonized SBO : pMDI, 1 : 0.5, 3.16 kgf/cm^2, 1 : 0.75, 6.13 kgf/cm^2 1 : 1, 8.18 kgf/cm^2, 1 : 2, 11.82 kgf/cm^2. In this experiment the higher bonding strength at high curing temperature was shown approximately between 3 hrs-ozonized SBO : pMDI 1 : 2 and 1 : 3. If this wood adhesive is used at high curing temperature, it is possibile to bond the plywoods.

Keywords: soybean oil, pMDI, bonding strength, high temperature, medium temperature

1. 서 론

친환경소재를 선호하는 시대적 요구에 따라 환경오염을 발생시키지 않는 목재를 기반으로 한 목질제품의 선호도가 증가하고 있다. 한편, 현대인들은 하루 생활 중 80~90% 이상을 실내에서 생활하고 있기 때문에 실내공기질(Indoor Air Quality: IAQ)에 관한 관심도가 커지고 있다. 특히 발암성을 갖는 실내오염물질에 대한 관심은 더욱 증가되어 우리나라 정부에서는 2004년 실내공기 질 관리법을 제정하여 오염물을 방산하는 건축자재의 사용을 법적으로 규정하고 있다. 미국 캘리포니아주의 경우 2007년 7월부터 Wood composite products에서 방출되는 포름알데히드를 규제하는 규정이 제안되어 파티클보드의 경우 2009년 1월 1일 부터는 Phase 1의 기준인 0.18 ppm을 2011년 1월 1일부터는 Phase 2의 기준인 0.09 ppm을 만족하도록 규정의 제정을 준비하고 있다. 실내공기질 개선을 위해서는 건축자재의 유해물질 방산량을 줄이는 것이 가장 직접적이고 효과적인 방법으로 이에 실내용 목질접착제품의 품질 관련 기준이 엄격해지고 있다.

목재에 이용되고 있는 접착제는 주로 포름알데히드계를 사용하고 있으나 최근 포름알데히드 방출문제의 심각성이 대두되면서 비포름알데히드계접착제(MDI 등)가 절실히 요구되고 있으며, 따라서 이에 대한 관심이 증가되고 있다[1-4].

MDI를 원료로 하는 폴리우레탄 접착제는 MDI (Diphenylmethane-4,4′-diisocyanate)의 -NCO기와 폴리올의 -OH가 반응하여 우레탄결합을 이룸으로써 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 목질 판상재 제조에 그 이용도가 점차 증가되고 있으며, 최근 포름알데히드 방출문제와 관련하여 주목을 받고 있다.

그러나 현재 유통되고 있는 이소시아네이트계 접착제의 원료 가격은 폴리올 3,200 원/kg, MDI 3,000 원/kg으로 자원이 부족한 우리나라에서 고가로 유통되고 있다. 또한, 폴리올은 석유자원에서 추출한 물질로서 한정되고 지역적으로 편중된 석유 부족 현상이 심각화 되고 있으며, 이에 따른 유가 상승 지속이 사회적 문제점으로 발생하고 있다. 그러나 천연자원인 식용유를 대체 사용함으로써[2,3,5-7] 매년 재배에 의해 많은 양이 생산되므로 고갈의 위험이 없이 지속적인 생산이 가능하며, 친환경적 특성이 있어 앞으로 지속적인 연구개발과 상용화가 지속될 것으로 판단된다.

따라서, 천연자원이며 보속적인 생산이 가능한 식물성기름을 오존처리에 의한 화학적 변성(chemical modification)을 거쳐 화학구조 분석 및 접착시험을 통하여 효율적이며 효과적인 오존처리의 최적화를 구명하였다.

이전 연구에서 유 등(2009)[9]은 콩기름을 오존산화 처리하여 변성 pMDI 접착제를 제조하고, 오존산화 콩기름과 pMDI의 혼합비가 목재접착력에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구는 이에 계속된 연구로서 콩기름을 3시간 오존산화 처리하고, 이를 pMDI와 반응시켜 접착제를 만들고, 이를 고온 및 중온에서의 접착력을 확인함으로써 목재접착제로서의 적용 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 식용유

접착제 제조에 사용된 원료인 식물성 기름은 현재 시판되고 있는 CJ사의 식용유인 콩기름(soybean oil)을 사용하였다.

2.1.2. pMDI

pMDI는 AKZO NOBEL Casco Adhesives사의 것을 사용하였다.

2.1.3. 합판

접착강도 시험은 KS M 3720에 의거하여 실시하였으며, 규정중 '3장을 붙인 합판 시험편의 제작'에 의해 시험편을 제조하였다. 시험편 재료는 부피밀도 0.45 g/cm^{3}인 나왕류의 로터리 단판을 사용하였으며, 두께는 1.2 mm, 함수율 6% 이하로 조정하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 식용유 오존처리

식용유를 아세톤에 용해하고 magnetic stirrer로 교반하면서 오존발생기(Model : Lab-2 (220 Vac, 60 Hz) OZONETECH사, 대전)를 사용하여 유량 0.5 LPM, 압력 1 kg/cm^{2}의 조건, 즉, 오존농도 158.5~158.8 g/cm^3, 오존발생량 7.13~7.14 g/h으로 O^3/O^2 혼합기체를 흘려보내면서 3시간 오존산화 처리하였다. 오존산화 처리 후 반응액을 70°C에서 감압 농축하여 용매를 제거하고, 분석용 시료 및 접착제 원료로 사용하였다. 오존처리조건은 오존발생기 제조회사에서 추천하는 범위에서 적용하였다.

2.2.2. 접착강도 시험용 접착제 제조

오존산화 3시간으로 산화시킨 식용유와 pMDI를 1 : 0.5, 1 : 0.75 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 중량비로 혼합하여 접착제를 제조하였다.

2.2.3. 접착강도 시험편 제조

제조된 접착제를 이용하여 접착강도 시험용 시험편을 KS M 3720[10]에 의거하여 제조하였다. 열압조건은 고온 열압조건과 중온 열압조건으로 나누어 실시하였으며, 접착제 도포량은 두 방법 모두 0.015 g/cm^2 (편면기준 도포)를 도포하였다. 그 중 고온 열압조건은 온도 150°C, 압력 10 kgf/cm^2, 4분으로 하였고, 중온 열압조건은 온도 60°C, 압력 10 kgf/cm^2, 10분으로 시험편을 제조하였다.

2.2.4. FT-IR Spectroscopy

1시간, 2시간, 3시간별로 오존산화 처리된 식용유 화학구조 변화에 대한 실험은 FT-IR spectroscopy (FT-3000, MX, Excalibur USA)를 사용하였다. 즉, 오존산화 처리된 식용유를 KBr 판에 도포한 후 그 반응성을 조사하였다. FT-IR 측정 조건은 Spectral Range 4,000~400 cm^{-1}로 하였다.

2.2.5. 접착강도 실험

KS M 3720에 의거하여 3장을 붙인 시험편의 인장전단 접착강도를 36반복으로 측정하였다. 접착강도 시험은 만능재료시험기(영국 HOUNSFIELD H50KS-0064)를 이용하여 측정하였다.

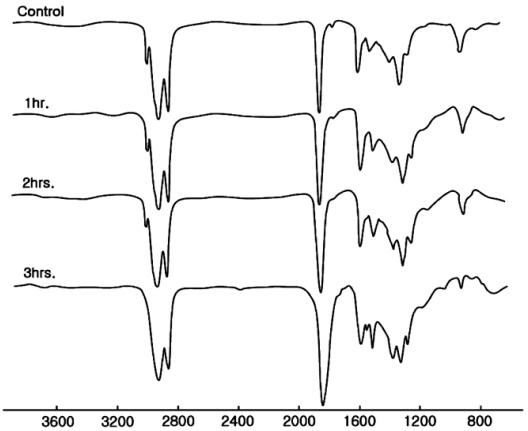

Fig. 1. FT-IR spectrum of soybean oil after ozone treatment.

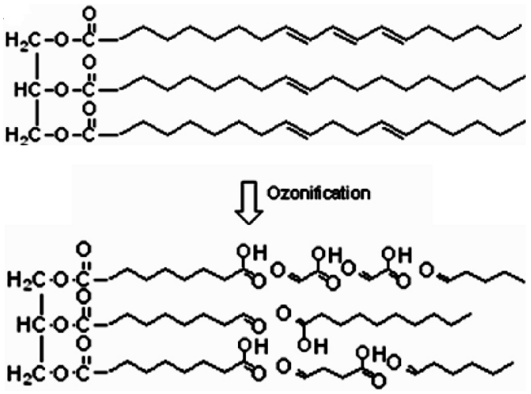

Fig. 2. Ozonification diagram of soybean oil.

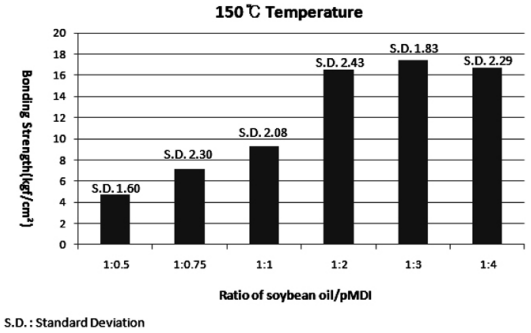

Fig. 3. Average values of bonding strength at 150°C.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존산화 식용유의 FT-IR 분석 결과

Fig. 1은 식용유 및 1시간, 2시간, 3시간 오존 처리한 오존산화 식용유의 FT-IR 스펙트럼이다. 이를 살펴보면 식용유는 3,010 cm^{-1} 부근에 불포화 이중결합에 기인하는 흡수를 나타냈다. 그러나 오존 산화가 진행될수록 3,010 cm^{-1} 부근의 흡수대가 사라지고 1,700 cm^{-1} 부근의 카르복실기의 흡수대가 시간이 지날수록 크게 나타나 카르복실기의 생성량이 많아지는 것을 알 수 있다. 특히 3시간대에 3,010 cm^{-1} 부근에 이중결합이 완전히 사라짐을 알 수 있다(유 등, 2008)[8].

Fig. 2에 나타난 반응과 같이 콩기름을 오존산화 처리하면 불포화 이중결합을 선택적으로 산화 개열시켜 알데하이드 또는 카르복실기를 지니는 물질로 변화시킴을 알 수 있다.

3.2. 접착제의 접착강도

3.2.1. 고온 상태 인장전단 접착강도

고온에서 오존 산화 식용유의 목재용 접착제로서의 사용가능성을 검토하기 위하여 오존산화 식용유/pMDI를 1 : 0.5, 1 : 0.75, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 중량비로 혼합하여 접착제를 제조하고 KS M 3720에 의거하여 배합된 접착제를 시험편 재료의 중판 양면에 0.015 g/cm^2를 균등하게 바르고 표면판, 이면판을 각각 나무 표면이 바깥쪽이 되도록 하며, 섬유 방향은 중판과 직교하도록 겹쳐서 총 3장을 붙인 시험편을 36매 제조하였다. 시험편의 인장전단 접착강도는 만능재료 시험기를 이용하여 측정하였다.

Fig. 3은 고온 접착조건에서 3시간 처리 오존산화 식용유/pMDI 접착제의 상태 접착강도 측정결과를 나타내었다. 3시간 오존산화 식용유와 pMDI비율이 1 : 0.5일 때 4.74 kgf/cm^2, 1 : 0.75일 때 7.14 kgf/cm^2, 1 : 1일 때 9.29 kgf/cm^2, 1 : 2일 때 16.53 kgf/cm^2, 1 : 3일 때 17.42 kgf/cm^2, 1 : 4일 때 16.75 kgf/cm^2 을 나타내었다. 이들 결합력을 살펴보면, 1 : 2~1 : 3의 비율에서 가장 높은 접착력을 나타내어 본 실험 조건

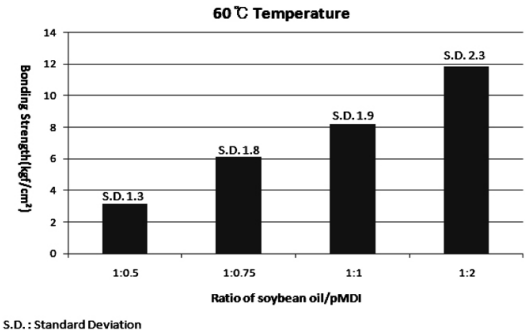

Fig. 4. Average values of bonding strength at 60℃.

인 3시간 오존산화 식용유와 pMDI와의 당량비가 비율 1 : 2~1 : 3에서 적합하다는 것을 알 수 있다. 즉, Fig. 1에서 나타난 결과를 보면, 3시간 오존산화 처리한 식용유가 이중결합이 완전히 산화되어 개열되는 것을 알 수 있다. 결국, 4~5개의 카르복실산이 형성되고 이것이 pMDI와 반응하게 된다. pMDI는 -NCO기가 2개 있어 3시간 오존산화 식용유와 당량별로 반응하기 위해서는 3시간 오존처리 식용유 1분자당 pMDI 2~2.5개의 분자가 필요하다. 따라서 3시간 오존산화 식용유 : pMDI의 적정 당량비는 1 : 2~1 : 3에서 가장 적절하므로 높은 접착력을 보였음을 알 수 있다.

3.2.2. 중온 상태 인장전단 접착강도

본 실험에서는 중온에서 오존 산화 식용유의 목재용 접착제로서의 사용가능성을 검토하기 위하여 pMDI를 1 : 0.5, 1 : 0.75, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 중량비로 혼합하여 접착제를 제조하고 KS M 3720에 의거하여 접착시험편을 제조하여 상태 접착강도를 평가하였다.

Fig. 4는 중온 접착조건에서 3시간 처리 오존산화 식용유/pMDI 접착제의 상태 접착강도 측정결과를 나타내었다. 3시간 오존산화 식용유와 pMDI비율이 1 : 0.5일 때 3.16 kgf/cm^2, 1 : 0.75일 때 6.13 kgf/cm^2, 1 : 1일 때 8.18 kgf/cm^2, 1 : 2일 때 11.82 kgf/cm^2 나타내었다. 1 : 3과 1 : 4에서는 시험편의 제조가 가능하지 않았다. 이러한 이유는 더 분석하여 볼 필요가 있으나, 고온접착조건과 비교해 볼 때, 오존산화콩기름과 pMDI와의 고분자화 반응에 가열하는 온도가 중요함을 알 수 있다. 고온처리에서 높은 접착력을 보였던 오존산화 식용유 : pMDI의 비율 1 : 3, 1 : 4 조건이 접착력을 전혀 보이지 않는 것은 이들 사이에 고분자화가 진행되지 못했음을 알 수 있어 오존산화 식용유는 일반 폴리올에 비해 고분자 상태가 길어 원활한 반응을 위해서는 고온의 가열이 필요함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구의 목적은 천연자원이며 보속적인 생산이 가능한 식용유를 오존 산화 처리하여 기능기를 부여하고, 이를 원료로 합판용 접착제를 개발하는 것이다. 3시간 오존산화처리식용유와 pMDI를 혼합하여 고온과 중온에서의 접착제를 제조하였고, 이를 상태 인장전단 접착강도 시험을 통하여 식용유의 목재 접착제 응용 가능성을 확인하였다.

1) 고온조건에서 3시간 오존산화 식용유의 상태 접착강도 시험 결과, 식용유 : pMDI 비율이 1 : 0.5일 때 4.74 kgf/cm^2, 1 : 0.75일 때 7.14 kgf/cm^2, 1 : 1일 때 9.29 kgf/cm^2, 1 : 2일 때 16.53 kgf/cm^2, 1 : 3일 때 17.42 kgf/cm^2, 1 : 4일 때 16.75 kgf/cm^{2}를 나타났다.

2) 1의 결과를 볼 때, 3시간 오존산화 식용유 : pMDI 비율이 1 : 2~1 : 3일 때 최고의 접착을 보임을 알 수 있어, 두 물질의 적정 당량비가 이 비율에서 형성됨을 알 수 있었다.

3) 중온조건에서 3시간 처리한 식용유의 상태 접착강도 시험 결과, 식용유 : pMDI 비율이 1 : 0.5일 때 3.16 kgf/cm^2, 1 : 0.75일 때 6.13 kgf/cm^2, 1 : 1일 때 8.18 kgf/cm^2 1 : 2일 때 11.82 kgf/cm^{2}를 나타났으나, 1:3과 1:4에서는 접착이 형성되지 않았다.

4) 위 실험결과 본 실험에서 고온, 중온에서의 오존산화 처리한 식용유 : pMDI 혼합비율이 1 : 2~1 : 3 부근에서 높은 접착력을 보였고, 목재접착제로서 고온에서 접착할 경우 합판에서의 이용 가능성이 높을 것으로 판단된다.

이 실험을 통하여 오존처리 한 콩기름 접착제 개발로 인하여 기술적 측면에서는 콩기름의 재활용 기술

개발, 친환경 천연 비포름알데히드 접착제 제조 및 접착기술의 다양화, 다양한 기능성 접착제 제조기술 개발에 따른 다양한 용도의 기능성 판상재 개발 등 기술적 발전이 있을 것이라 판단되어 진다. 또한, 경제 · 산업적 측면에서는 첫 번째로, 콩기름을 사용함으로서 고가의 고분자 물질 대체 효과 및 생산비 절감으로 경제성 향상, 두 번째로는 천연물에 의한 비포름알데히드 접착제 제조기술 개발로 국내 목재산업의 활성화 및 국가경쟁력 증대, 세 번째로는 환경오염물질인 콩기름의 사용으로 폐기오염물질 처리비용 절감, 네 번째로는 천연 생분해성 원료에 의한 저가의 비포름알데히드 접착제 생산으로 목질제품의 가격 안정화 등 많은 면에 이바지 할 것으로 판단되어 진다. 향후에는 식용유 외에 폐식용유를 포함한 다양한 식용 및 식물유의 활용을 위한 오존산화처리 기술이 체계적으로 정립될 수 있는 연구 개발이 필요하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. Adams, A. 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. Gunstone, F. D. 1993. The study of natural epoxy oils and epoxidized vegetable oils by 13C nuclear magnetic resonanace spectroscopy. Journal of the American Oil Chemistry Society 70: 1139~1144.
3. Kang E. C. and H. Park. 2007. Curing behavior of urea-formaldehyde resin modified with cooking waste oil-based pMDI prepolymer and its influence on particleboard properties. Forest Prod. J. 57(6): 51~58.
4. Marcinko, J. J., S. Devathala., P. L. Rinaldi, and S. Bao. 1998. Investigating the molecular and bulk dynamics of PMDI/wood and UF/wood composites. Forest Prod. J. 48(6): 81~84.
5. Narine, S. S., J. Yue, and X. Kong. 2007. Production of polyols from Canola oil and their chemical identification and physical properties, J Amer Oil Chem Soc 84: 173~179.
6. Nevin, C. S. and B. F. Moser. 1963. Vinyl oil Monomer - vicinal methacryloxy hydroxy soy oils, Journal of Applied Polymer Science 7: 1853~1855.
7. 유영삼, 최진림, 서준원, 박헌, 2006. 콩기름 이용을 위한 지방산-글리세롤-PMDI와 요소수지 혼용 접착제가 접착성능에 미치는 영향. 목재공학 34(4): 31~36.
8. 유영삼, 이현종, 이택준, 박헌, 2008, 오존산화 처리한 콩기름을 이용한 변성 pMDI 접착제의 화학구조 및 접착력 변화. 목재공학 36(4): 37~43.
9. 유영삼, 이현종, 이택준, 박헌, 2009. 오존산화 콩기름의 구조분석 및 이를 이용한 변성 pMDI 접착제의 중량비에 따른 접착력 변화. 목재공학 37(1): 56~64.
10. 지식경제부 기술 표준원. 2008. KS M 3720 접착제의 목재 인장 전단 접착 강도 시험방법.